THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGENIEUR-DOCTEUR

PAR

DENISE DELAFOSSE

1re THÈSE

ETUDE DES COMPLEXES THIOCYANATE DE TITANE IV ET III EN SOLUTION

2e THÈSE

PROPRIETES DIELECTRIQUES DES COMPOSES DU TYPE TITANATE DE BARYUM

Soutenues le 31 Janvier 1956 devant la Commission d'Examen

Jury	MM. L. HACKSPILL	*Président.*
	" " JOB	*Examinateurs.*
	Mlle. Y. CAUCHOIS	

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen . . . . . J. Pérès

PROFESSEURS

G. Julia	T	Analyse supér. et Alg. supér.
E. Darmois	T	Enseignement de Physique.
Foch	T	Mécanique phys. et expér.
Pauthenier	T	Électrotechnique générale.
De Broglie	T	Théories physiques.
Prenant	T	Anatom. et Histol. comparées.
Garnier	T	Géométrie supérieure.
Pérès	T	Mécan. des fluides et applic.
Laugier	T	Physiologie générale.
M. Curie	T	Physique (P.C.B.).
Barrabé	T	Géol. struct. et Géol. appl.
G. Darmois	T	Calc. des prob. et Phys. math.
Jacques Bourcart	T	Géogr. phys. et Géol. dynam.
Plantefol	T	Botanique.
Grassé	T	Évolution des êtres organisés.
Prévost	T	Chimie organique.
Bouligand	T	Applic. de l'analyse à la géom.
Chaudron	T	Chimie appliquée.
Wyart	T	Minéralogie.
Teissier	T	Zoologie.
Mangenot	T	Biologie végétale.
P. Auger	T	Physique quantique et relat.
Monnier	T	Physiologie des fonctions.
Piveteau	T	Géologie.
Rocard	T	Physique (E.N.S.).
H. Cartan	T	Mathématiques (E.N.S.).
Laffitte	T	Chimie générale.
Favard	T	Mécanique générale.
Coulomb	T	Physique du globe.
Mlle Cousin	T	Biologie animale (P.C.B.).
Chrétien	T	Chimie minérale.
P. Drach	T	Zoologie.
Kastler	T	Physique.
Ephrussi	T	Génétique.
Wurmser	T	Biologie physico-chimique.
Rivière	T	Géologie (S.P.C.N.).
Gautheret	T	Biologie végétale (P.C.B.).
Lucas	T	Physiques.
A. Thomas	T	Biologie cellulaire.
Arnulf	T	Optique appliquée.
Max Morand	T	Physique.
Soleillet	T	Physique.
Fortier	T	Méc. expér. des fluides.
Danjon	T	Astronomie.
Fromageot	T	Chimie biologique.
Laporte	T	Phys. générale et Radioact.
Janet	T	Méc. anal. et méc. céleste.
Petit	T	Biologie maritime.
Queney	T	Météor. et dynam. atmosph.
Gallien	T	Embryologie.
Eichhorn	T	Biologie végétale (P.C.B.).
De Cugnac		Biologie végétale (P.C.B.).
Mlle Cauchois	T	Chimie-Physique.
Thellier	T	Physique du globe.
L'Héritier	T	Génétique.
Grivet	T	Radio-électricité.
Poncin	T	Mécanique des fluides.
Thiry	T	Mécanique appliquée.
Dubreil	T	Arith. et théor. des nombres.
Quelet	T	Chimie organique.
Cagniard	T	Géophysique appliquée.
Champetier	T	Chimie macromoléculaire.
Cuvillier	T	Géol. struct. et Géol. appl.
Jung	T	Pétrographie.
Trillat	T	Microsc. et diffrac. électron.
Wiemann	T	Chimie org. structurale.
Jacquinot	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
Vassy		Physique de l'atmosphère.
Destouches		Théories physiques.
M. Pruvost	T	Géologie.
Amiel	T	Chimie (P.C.B.).
Hocart	T	Minéralogie.
J.-P. Mathieu	T	Physique (P.C.B.).
Couteaux	T	Biologie animale (P.C.B.).
May	T	Biologie animale (P.C.B.).
Choquet	T	Calcul diff. et intégral.
Feldmann		Biologie (P.C.B.).
Guinier	T	Physique (P.C.B.).
Jost	T	Biologie (P.C.B.).
Fortet	T	Calcul des probabilités.
Schwartz	T	Méthode math. de la Physique.
Chouard	T	Physiologie végétale.
Malavard	T	Aviation.
Brelot	T	Calcul différentiel.
Normant	T	Chimie (P.C.B.).
Bénard	T	Chimie (P.C.B.).
Buvat	T	Botanique (E.N.S.).
Dugue	T	Statistiques mathématiques.
Geloso		Chimie (P.C.B.).
Soulairac	T	Psychophysiologie.
Ulrich	T	Physiologie végétale.
Maréchal	T	Optique théorique et appliquée.
Kirrmann	T	Théories chimiques.
Chadefaud		Botanique.
Destriau	T	Physique (M.P.C.).
Mlle Le Breton		Physiologie générale.
Salem	T	Mathématiques générales.
Lelong	T	Mathématiques générales.
Devilliers		Anatom. et Histol. comparées.
Ehresmann	T	Topologie algébrique.
Françon		Physique (M.P.C.)
Glangeaud	T	Géogr. phys. et Géol. dynam.
Godement	T	Mathématiques (M.P.C.).
Pisot	T	Calcul des probabilités.
E. Roch		Géologie.
Schatzmann		Astrophysique.
Termier	T	Paléontologie stratigraphique.
Zamanski	T	Mathématiques générales.
Joliot	T	Phys. nucléaire et radioact.
Lennuier		Physique (P.C.B.).
Rizet		Génétique.
Routhier		Géologie appliquée.
Mme Tonnelat		Théories physiques.
Dixmier		Mathématiques (M.P.C.).
Souchay		Chimie (P.C.B.).
Aigrain		Physique (P.C.B.).
Brusset		Chimie (P.C.B.).
M. Lévy		Physique théorique.
Lenormant		Physiologie.
Mme Chaix		Chimie biologique.
Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.).
Piaux		Chimie (P.C.B.).
Brun		Mécanique expér. des fluides.
Lederer		Chimie biologique.
Mme Dubreil-Jacotin		Mathématiques.
Mme Lelong-Ferrand		Mathématiques (E.N.S.).
Bellair		Géologie (S.P.C.N.).
Cotte	T	Physique (M.P.C.).
J. E. Dubois		Chimie.
Lamotte		Zoologie (E.N.S.).
Le Rolland		Mécanique des fluides.
Michel		Chimie (P.C.B.).

Secrétaire général . . . . . Ch. Monier

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552418_0026

A MES PARENTS

A MON MARI
ET MES ENFANTS

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris dirigé par Mademoiselle Y. CAUCHOIS. Je lui exprime ma profonde gratitude pour les facilités d'étude qu'elle a mises à ma disposition et l'intérêt qu'elle a toujours manifesté à mon travail.

Monsieur CHARLOT, Professeur à l'école de Physique et Chimie a bien voulu me conseiller dans le choix du sujet de cette thèse. Il a toujours suivi son développement avec la plus grande bienveillance ; qu'il en soit remercié ici bien sincèrement.

Je tiens à exprimer particulièrement ma reconnaissance à Mademoiselle TRIBALAT, Maître de recherches au C.N.R.S., qui, en dirigeant mon travail, a été pour moi un guide sûr dont les conseils et les encouragements ont contribués pour une large part à son achèvement. Je la remercie pour son enseignement qui me fut toujours profitable et lui dédie ma thèse en témoignage de ma gratitude.

Je remercie Monsieur HACKSPILL, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Paris et ancien Directeur de l'Institut de Chimie, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et présenter mes notes aux séances de l'Académie des Sciences.

Je remercie Monsieur le Professeur JOB d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

ETUDE DES COMPLEXES THIOCYANATE DE TITANE (IV) et (III)

INTRODUCTION

ROSENHEIM et COHN (I) ont préparé des thiocyanates de titane (IV) cristallisés, par action de l'acide thiocyanique sur l'oxyde de titane. D'après ces auteurs les formules correspondantes à ces composés seraient :

$TiO(SCN)_2,H_2O$.

STAHLER (2) a obtenu le composé $Ti(SCN)_4 8HSCN$ par action du thiocyanate de plomb sur une solution éthérée de $TiCl_4$.

Un composé thiocyanate de titane (III) a été également isolé par STAHLER a l'état de cristaux mauve-lilas ; il correspondrait à la formule $(SCN)_3Ti,3SCNK,6H_2O$.

Cependant, les solutions aqueuses de complexes thiocyanate de titane (IV) n'ont jamais fait l'objet d'aucun travail précis. PATSCHE et SCHALLER (3) ont étudié qualitativement l'action des thiocyanates alcalins sur les solutions chlorhydriques de titane (IV) et (III), et remarqué que le titane devenait extractible par l'éther en présence de thiocyanate. Ils proposent d'utiliser cette méthode pour séparer quantitativement le titane (IV) du titane (III), le premier étant davantage extrait. Ils supposent, sans la contrôler, l'existence de complexes thiocyanate de titane (IV) et (III) dans le solvant, auxquels ils attribuent les formules précédemment indiquées.

.../...

Plus récemment, les auteurs japonais Y. UZUMAZA, OKUNIO et DOI (4), ont étudié les spectres d'absorbtion de la lumière des solutions aqueuses des complexes de titane (IV) et (III), préparés par dissolution des composés thiocyanés cristallisés. Ils ont signalé l'existence de bandes d'absorbtion, situées respectivement autour de 280 mμ pour les complexes de titane (IV) et 520 mμ pour ceux de titane (III). Le but de cette étude était de comparer entre eux les spectres d'absorbtion des complexes thiocyanaté de divers métaux et ces spectres n'ont pas été utilisés à l'étude quantitative des composés en solution.

Nous avons donc entrepris l'étude des complexes thiocyanate du titane en solution dans le but de préciser les formules de ces complexes et leur stabilité.

A cet effet, nous avons utilisé successivement plusieurs méthodes d'analyse des réactions : la spectrophotométrie, l'extraction par solvants, et la polarographie.

L'exposé de notre travail est divisé en deux parties :

- L'une relative à l'étude spectrophotométrique et aux méthodes d'extraction.

- L'autre à l'étude polarographique des complexes.

PREMIERE PARTIE

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES COMPLEXES THIOCYANATE DE TITANE (IV) ET DE TITANE (III) EXTRACTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE CES COMPLEXES.

PREMIER CHAPITRE

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES COMPLEXES DE TITANE (IV) EN SOLUTION AQUEUSE

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

1) Préparation des solutions perchloriques de titane (IV).

Les composés commerciaux de titane contiennent souvent du fer, impureté génante, car le fer (III) donne avec le thiocyanate en milieu acide des complexes qui absorbent la lumière ultra-violette et visible.

Nous avons d'abord utilisé comme source de titane, le dioxyde TiO_2, et le Trichlorure RP, $TiCl_3$, faciles à manipuler. Cependant il était nécessaire de purifier préalablement ces composés pour éliminer le fer. Cette purification étant longue et peu pratique, nous avons essayé d'utiliser d'autres composés du titane. Finalement, le tétrachlorure de titane liquide s'est révélé assez pur pour rendre inutile la séparation du fer. Nous avons procédé de la façon suivante pour préparer les solutions de titane (IV) :

Nous avons versé avec précautions le tétrachlorure dans l'eau, puis neutralisé par l'ammoniaque pour précipiter complètement l'hydroxide. Le précipité lavé, filtré a été ensuite dissous dans l'acide perchlorique concentré.

.../...

Les solutions ainsi obtenues contiennent du fer en quantité inférieure à 3 γ /ml ce qui ne gêne pas l'étude des réactions du titane avec le thiocyanate.

2) Préparation des solutions de thiocyanate

Le thiocyanate d'ammonium cristallisé RP était dissous dans l'eau et dosé par la méthode de VOLHARD.

3) Force ionique

Chaque série d'expériences a été effectuée à force ionique constante. Au cours de l'exposé, nous indiquerons, pour chaque valeur des constantes déterminées, la force ionique expérimentale correspondante.

Nous la désignerons par I.

4) Dans tout ce qui suit, dans un but de simplification, nous ne ferons figurer les charges ioniques que dans l'écriture des réactions ou équilibres chimiques.

D'autre part, les expressions (SCN) (Ti (IV)) etc... signifient concentration de l'ion SCN^- dans la solution, concentration de l'ion Ti^{4+} dans la solution etc...

II - GENERALITES

La spectrophotométrie peut être dans certaines conditions, lorsque la loi de BEER est suivie, une bonne méthode d'analyse de réactions. La densité optique mesurée, pour une solution donnée, est la somme des densités optiques des différents corps présents dans cette solution, chacune étant proportionnelle à la concentration de l'élément considéré.

Dans notre cas particulier, les solutions aqueuses de complexes absorbent la lumière ultra-violette ainsi que l'ont indiqué UZUMAZA, OKUNIO et DOI (4), le maximum d'absorption est situé à 280 mμ.

.../...

Dans l'ultra-violet, la plupart des corps sont absorbants, la densité optique d'une solution acide de titane (IV) et de thiocyanate est la somme de plusieurs densités partielles.

Supposons l'existence d'un seul complexe $(Ti)a\ (SCN)_b$, en symbolisant par (Ti)a le groupement qui contient le titane (IV).

Soit D la densité optique de la solution mesurée par rapport à l'eau.

C la cencentration du complexe.

C_1 la concentration initiale de Ti (IV).

C_2 la concentration initiale de SCN^-.

La concentration du titane libre est $C_1 - aC$

Celle du thiocyanate libre $C_2 - bC$

Soit ε_{cp} le coefficient d'extinction moléculaire du complexe, défini à chaque longueur d'onde par l'expression de la loi de BEER $\delta_\lambda = \varepsilon l c$ dans laquelle l est l'épaisseur de la cuve en cm, C la concentration du complexe ; δ_λ est la densité optique relative au complexe à la longueur d'onde λ.

De même :

$\varepsilon_{Ti(IV)}$ est le coefficient d'extinction moléculaire du titane (IV) et ε_{SCN} celui du thiocyanate.

La densité optique mesurée est la somme des densités des corps présents :

$$D = \left[\varepsilon_{cp}\, C + \varepsilon_{Ti(IV)}\,(C_1 - aC) + \varepsilon_{SCN}\,(C_2 - bC)\right] l \ ;$$

Elle n'est pas proportionnelle à la concentration du complexe. Mais si on retranche à la densité mesurée, d'une part la densité optique d'une solution perchlorique de titane (IV) à la concentration C_1 , d'autre part celle d'une solution de thiocyanate à la concentration C_2, on obtient

.../...

l'expression :

$$\Delta = \left[\varepsilon_{cp} - a\,\varepsilon_{Ti(IV)} - b\,\varepsilon_{SCN}\right] l\,C \qquad (1)$$

proportionnelle à la concentration de complexe.

C'est cette grandeur expérimentale Δ que nous allons considérer.

On pose : $\varepsilon_{cp} - a\,\varepsilon_{Ti(IV)} - b\,\varepsilon_{SCN} = \varepsilon_{app}$ (2)

$$\Delta = \varepsilon_{app}\, l\, C \qquad (3)$$

Pratiquement pour connaître cette fonction Δ, il suffit de mesurer la densité optique des solutions à étudier, par rapport à une solution témoin contenant une solution perchlorique de titane (IV) à la concentration c_1, et de retrancher de la densité optique obtenue, celle d'une solution de thiocyanate à la concentration c_2, mesurée par ailleurs.

Le coefficient d'extinction vrai du complexe peut être calculé à partir du coefficient ε_{cp} (relation 2) une fois déterminés les coefficients de chacun des réactifs Ti (IV) et (SCN) et les nombre a et b.

III - ABSORPTION DU TITANE (IV) ET DU THIOCYANATE EN MILIEU PERCHLORIQUE.

Nous avons donc étudié l'absorption des solutions acide perchlorique 1 M de titane (IV), pur, et celle des solutions de thiocyanate pur. Nous avons également suivi en milieu perchlorique I M la variation de la densité optique en fonction des concentrations (figure I). La loi de BEER est suivie à 5 % près dans un domaine de concentration compris

- pour le titane entre 10^{-3} et 10^{-2}M
- pour le thiocyanate entre 10^{-2} et 10^{-1}M.

Les courbes d'absorption permettent de calculer les coefficients d'extinction du titane et du thiocyanate pour chaque longueur d'onde.

Note : Lorsque la concentration du titane devient supérieure à 10^{-2}M, la

.../...

loi de BEER n'est plus suivie, nous sommes alors dans le domaine des ions condensés (cf page 64).

IV - ETUDE DU COMPLEXE.

Nous venons de définir une densité optique Δ, proportionnelle à la concentration du complexe. Voyons comment nous avons pu étudier ce dernier d'après les variations de Δ avec les concentrations des corps présents.

1) Existence d'un seul composé absorbant dans l'intervalle étudié.

Les courbes $\Delta = f(\lambda)$, obtenues à partir de la densité optique des solutions à concentrations données de titane et à concentrations croissantes de thiocyanate sont tracées sur la figure (2).

Dans l'intervalle de longueur d'onde étudié, ces courbes sont affines ; si nous considérons deux quelconques d'entre elles, le rapport des deux densités optiques, pour une longueur d'onde donnée, ne dépend pas de cette longueur d'onde.

Soit deux solutions (1) et (2) (figure (3) contenant les constituants A et B à une concentration quelconque, et telles que l'équilibre suivant soit réalisé :

$$aA + bB \rightleftharpoons Aa\ Bb$$

Soit C_1 et C_2 les concentrations correspondantes de complexe dans les solutions (1) et (2), $\Delta_{1\alpha}$, $\Delta_{1\beta}$, $\Delta_{2\alpha}$, $\Delta_{2\beta}$ les densités optiques respectivement mesurées aux longueurs d'onde λ_α et λ_β, et ε_α, ε_β le coefficient d'extinction du complexe Aa Bb aux longueurs d'onde λ_α et λ_β.

On démontre facilement que les rapports $\frac{\Delta_{1\alpha}}{\Delta_{2\alpha}}$ et $\frac{\Delta_{1\beta}}{\Delta_{2\beta}}$

.../...

sont égaux s'il n'y a qu'un seul composé absorbant.

En effet, s'il existe deux composés absorbants et si ε'_α et ε'_β sont les coefficients d'absorption du deuxième composé aux longueurs d'onde considérées λ_α et λ_β, les rapports de densités optiques ne sont égaux que si $\varepsilon_\alpha = \varepsilon'_\alpha$ et $\varepsilon_\beta = \varepsilon'_\beta$.

Ce n'est qu'exceptionnellement et dans un petit domaine de longueur d'onde que les coefficients d'extinction de deux composés différents peuvent être égaux, car ces composés ont des caractéristiques différentes. Par conséquent, si les courbes $\Delta = f(\lambda)$ sont affines dans un grand domaine de longueur d'onde lorsque les concentrations de A et de B varient d'une courbe à l'autre, il n'y a qu'un seul complexe absorbant.

CAS PARTICULIERS -

a) Si (A) est constant, mais (B) variable et en grand excès devant (A), la condition d'affinité n'est satisfaite que s'il n'y a qu'un seul composé absorbant. Ce cas correspondant à nos conditions expérimentales.

b) Par contre si (B) libre est constant, ou si (B), total en grand excès devant (A), est constant, les courbes sont toujours affines même s'il existe plusieurs complexes absorbants. Le rapport des densités optiques est alors égal au rapport des concentrations de A^+ libre pour les deux courbes.

Dans notre cas particulier il existe un complexe et un seul, dont le maximum d'absorption est situé à 280 mμ.

Nous n'atteignons pas le domaine de réaction quantitative puisque la densité optique ne cesse de croître lorsqu'on augmente la concentration du thiocyanate.

.../...

2) Détermination des coefficients de réaction au moyen de la méthode des logarithmes limites (5). Si, comme CORPEL (6), nous supposons que l'ion du titane en milieu acide perchlorique normal est $TiOH^{3+}$, nous devons écrire l'équilibre de dissociation du complexe

$$a\ TiOH^{3+} + b\ SCN^{-} + c\ H^{+} \rightleftharpoons Ti_a O_{a-y} H_{a+c-2y} SCN_b^{(3a+c-b)+} + yH_2O$$

Dans le domaine où la réaction est nulle, on peut confondre (TiOH), libre et (TiOH) total. De plus, dans notre cas particulier, on peut toujours confondre (SCN) libre et (SCN) total, car sa concentration est en grand excès devant celle du titane total.

Les expressions $\frac{\delta(\log(\text{complexe}))}{d(\log(\text{TiOH}))}$, $\frac{\delta(\log(\text{complexe}))}{d(\log(\text{SCN}))}$, $\frac{\delta(\log(\text{complexe}))}{d(\log(\text{H}))}$

sont alors respectivement égales à (a), (b), (c), coefficients de réaction. Pratiquement on trace les courbes $\log\Delta = f(\log(x))$ (x) représente successivement (TiOH), (SCN), (H) . Les coefficients de réaction sont donnés par les pentes de la partie rectiligne de ces courbes qui correspond au domaine de réaction nulle (figure 4).

Nous avons trouvé :

$$b = 1 \pm 0{,}1 \quad ; \quad a = 1 \pm 0{,}1 \quad ; \quad c = 0 \pm 0{,}1$$

La formule du complexe est donc : $TiOHSCN^{2+}$/ et il se forme suivant l'équilibre :

$$TiOH^{3+} + SCN^{-} \rightleftharpoons TiOHSCN^{2+}$$

<u>REMARQUE</u> : Pour déterminer les coefficients de réaction, il est nécessaire que la concentration du complexe soit négligeable devant celle des ions simples, et cependant suffisante pour qu'il soit possible de l'atteindre par une méthode de mesures (densité optique dans notre cas).

Si la réaction est quantitative, la pente de la droite représentant la variation $\text{Log}\Delta = f(\log(x))$, est toujours égale à 1, quelque soit le coefficient. Les conditions d'emploi de la méthode des logarithmes limites sont indiqués dans un article de Madame BADOZ LAMBLING (7).

.../...

3) Calcul de la constante de dissociation.

Nous l'avons déterminée par deux méthodes successives en faisant croître la concentration de l'ion complexant pour passer du domaine de la réaction nulle à celui où elle cesse de l'être. Ces méthodes n'ont pas nécessité la connaissance du coefficient d'extinction du complexe qu'il nous était impossible d'obtenir directement, le complexe était trop peu stable pour que le domaine de la réaction quantitative puisse être atteint.

Variante de la méthode des solutions correspondantes de BJERRUM (8) (9).

La méthode que nous avons employée ne convient que pour l'étude d'un seul complexe de type AB. On considère deux solutions de caractéristiques :

$$A_{1\ tot} = C_1 \qquad B_{1\ tot} = x_1 c_1$$

$$A_{2\ tot} = C_2 \qquad B_{2\ tot} = x_2 c_2$$

BJERRUM appelle solutions correspondantes, deux solutions qui possèdent des concentrations identiques de B et qui satisfont donc aux relations :

$$\frac{A_{I\ total}}{(complexe)_I} = \frac{K}{(B)_{libre}} = \frac{A_{2\ total}}{(complexe)_2}$$

Dans notre cas particulier, il n'est pas possible d'obtenir de telles solutions : pour que la réaction ne soit pas nulle, l'un des constituants A ou B doit être en grand excès ; l'hydrolyse du titane nous interdit le domaine des grandes concentrations de titane IV. Dans nos solutions, (B) est donc toujours en grand excès devant (A), et $(B)_{libre}$ est pratiquement égal à $(B)_{total}$.

.../...

Nous avons donc défini, comme solutions correspondantes, deux solutions ayant la même concentration de titane libre. Il faut alors écrire ;

$$\frac{(SCN)_1}{(Ti\ OH\ SCN)_1} = \frac{K}{(Ti\ OH)_{libre}} = \frac{(SCN)_2}{(Ti\ OH\ SCN)_2}$$

Pour trouver pratiquement de telles solutions correspondantes, on trace pour des solutions de (Ti (IV)) total c_1 et c_2, les courbes $\Delta_1/x_1c_1 = f\ (x_1c_1)$ et $\Delta_2/x_2c_2 = f\ (x_2c_2)$ dont les ordonnées sont proportionnelles à (Ti (IV)) libre. Les abscisses des points de même ordonnées satisfont aux conditions des solutions correspondantes.

On calcule alors la constante K d'après :

$$K = \frac{c_1 - \dfrac{(c_1 - c_2)\ x_1c_1}{x_1c_1 - x_2c_2}\ x_1c_1}{\dfrac{x_1c_1\ (c_1 - c_2)}{x_1c_1 - x_2c_2}}$$

Nous avons calculé K à partir de deux séries de courbes $\frac{\Delta}{(SCN)_{tot}} = f\ (SCN)_{tot}$ et nous avons trouvé :

$$K = 4{,}5.10^{-1} \qquad K' = 4{,}3.10^{-1}$$

En réalité, la valeur de K obtenue par cette méthode est très imprécise malgré la concordance des mesures. En effet la quantité de complexe formé est très faible, de ce fait les courbes $\frac{\Delta}{x\ c} = f\ (x\ c)$ sont presque parallèles à l'axe des abscisses, et l'erreur graphique faite dans la détermination des solutions correspondantes est importante. D'autre part, il n'est pas possible d'augmenter la concentration du thiocyanate au-delà d'une certaine limite car les densités optiques sont alors trop fortes pour être mesurées.

Il est possible de déterminer K au moyen d'une méthode utilisée par S. TRIBALAT, à l'occasion de l'étude d'un complexe thiocyané de rhénium(V) (10).

.../...

Cette méthode présente l'avantage d'utiliser directement les points de la courbe = f (log (SCN)) pour une seule concentration donnée en titane, courbe qui a été établie pour déterminer le coefficient (b).
Soit l'équilibre :

$$TiOH^{3+} + SCN^{-} \rightleftharpoons TiOHSCN^{2+} \qquad K = \frac{(TiOH)\,(SCN)}{(TiOHSCN)}$$

Considérons deux solutions de même concentration c en titane total et de concentrations différentes en thiocyanate. Supposons que pour l'une de ces deux solutions la réaction soit nulle ; la concentration en titane libre est donc c ; soit $(SCN)_o$ sa concentration en thiocyanate.

Supposons que la réaction ne soit plus nulle dans la deuxième solution et désignons par $(Ti(IV))_i$ libre la concentration du titane libre et $(SCN)_i$ la concentration du thiocyanate, en grand excès devant celle du titane.

$$\text{On a } K = \frac{(Ti\ (IV))_i\ \ (SCN)_i}{c - (Ti\ (IV))_i}$$

Posons $A = \dfrac{(Ti\ (IV)_o}{(Ti\ (IV)_i}$; Δ_o et Δ_i sont les densités optiques respectives des deux solutions considérées $A\ \dfrac{(Ti\ (IV))_o}{(Ti\ (IV))_i} = \dfrac{\Delta_o/(SCN)_o}{\Delta_i/(SCN)_i}$

$\Delta_o/(SCN)_o$ et $\Delta_i/(SCN)_i$ sont respectivement la pente de la courbe $\Delta = f\ (SCN)$ dans le domaine de la réaction nulle et la pente en un point i de cette courbe lorsque la réaction cesse d'être nulle.

$$K = \frac{c\ (SCN)_i}{A\ (c - \frac{c}{A})} \qquad (SCN)_i = K\ (A - 1)$$

La courbe représentant la variation de A-I en fonction de $(SCN)_i$ a pour pente 1/K (figure 5).

.../...

NOTE :Cette méthode est dans notre cas plus précise que la précédente. Nous retiendrons donc la valeur de K obtenue par cette dernière méthode :

$$K = 0,8 \pm 0,2 \qquad I = 1 \qquad = 18°C$$

4) Coefficient d'extinction.

L'expression $\Delta = \varepsilon\, lc_{app}$, nous permet de calculer pour chaque longueur d'onde le coefficient apparent puisque d'après la valeur de K la concentration c du complexe est maintenant connue.

Le coefficient d'extinction vrai du complexe est ensuite obtenu en retranchant $\varepsilon_{Ti(IV)}$ et ε_{SCN} du coefficient d'extinction apparent. Voici sa valeur pour quelques longueurs d'onde, au voisinage du maximum.

λ	Δ	C_{cp}	ε_{app}	ε_{cp}
260	0,125	$1,65.10^{-4}$	5000 ± 1000	4723 ± 1000
275	0,925	-	5575 ± 1100	5358 ± 1100
280	0,92	-	5575 ± 1100	5375 ± 1100
290	0,79	-	4775 ± 900	4643 ± 900
300	0,55	-	3330 ± 600	3254 ± 600

5) Etude des solutions concentrées en titane IV.

Lorsque l'on augmente la concentration du titane et du thiocyanate, il apparaît, en milieu perchlorique normal, un louche dont nous n'avons pas défini la nature.

Après centrifugation, la solution est jaune clair, elle absorbe dans le même intervalle de longueur d'onde que les solutions diluées,

.../...

mais la densité optique est trop forte pour être mesurée au-dessous de 350 mμ, en cuve de 1 mm ceci pour des solutions dont les concentrations en titane IV et en thiocyanate sont respectivement 10^{-2} et I M.

V Conclusions :

Il n'existe pas d'autre maximum d'absorption du côté des grandes longueurs d'onde même lorsque la concentration du thiocyanate atteint 1 M. Il est donc permis de penser que le seul complexe assez stable pour exister en solution aqueuse est non condensé et contenant autant de titane (IV) que de thiocyanate. Nous avons déterminé sa constante de dissociation

$$K = 0,8 \pm 0,2$$ à force ionique 1 et température 18°C.

DEUXIEME CHAPITRE

EXTRACTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE TITANE IV ET THIOCYANATE

Nous avons constaté que l'extraction des solutions aqueuses de titane (IV) et thiocyanate permet de séparer des composés thiocyanate de titane dans certains solvants organiques. L'étude de ces équilibres d'extraction nous a paru intéressante car elle pouvait nous donner des renseignements sur la nature de l'ion du titane dans les solutions aqueuses et d'autre part nous permettre d'étudier d'autres équilibres concernant le titane.

Au laboratoire des études d'extraction par solvants peu miscibles à l'eau ont déjà été effectués par S. TRIBALAT à propos d'un travail sur le rhénium. Elle a utilisé entre autre, la méthylisobutylcétone et l'alcool isoamylique (11). Nous avons donc tenté d'utiliser ces deux solvants déjà connus, pour nos études d'extraction.

Lorsque les solutions aqueuses de titane (IV) et de thiocyanate sont peu concentrées, l'alcool isoamylique extrait un complexe thiocyanate de titane (IV) qui absorbe la lumière ultra-violette. Dans les mêmes conditions de concentration, la méthylisobutylcétone n'extrait aucun composé thiocyanate de titane.

Lorsque les solutions sont suffisament concentrées, l'extraction par l'alcool isoamylique ou la méthylisobutylcétone permet de séparer une phase solvant jaune orangé, absorbant vers 400 mμ.

Nous avons étudié successivement l'extraction des solutions de titane et thiocyanate.

- par l'alcool isoamylique lorsque ces solutions sont très peu concentrées.
- par la méthylisobutylcétone pour des solutions plus concentrées.

.../...

Ce dernier solvant présente l'avantage d'extraire des composés peu ionisés ainsi que nous l'espérions il nous a permis d'obtenir des précisions sur la nature des composés extraits et de ceux présents à l'équilibre dans la phase aqueuse. Nous présenterons donc d'abord cette étude et résumerons ensuite l'extraction par l'alcool isoamylique.

Note : Dosage des réactifs dans le solvant.

On déplace l'équilibre d'extraction dans le sens solvant eau et on dose directement dans cette nouvelle phase aqueuse les réactifs qui y sont présents.

a) Pour doser l'acide perchlorique en phase solvant on agite la prise d'essai en présence d'eau contenant une goutte d'indicateur et l'on déplace l'équilibre par addition de soude. Le virage est atteint lorsque la phase aqueuse vire au jaune.

b) Dans le cas du thiocyanate on déplace l'équilibre par formation de thiocyanate d'argent ; le nitrate d'argent en excès est dosé par une solution connue de thiocyanate.

c) Le titane est dosé par colorimétrie. En effet l'addition d'eau oxygénée en milieu acide fait passer le titane dans la phase aqueuse par formation du complexe Ti(IV) H_2O_2 non extrait.

A EXTRACTION PAR LA METHYLISOBUTYLCETONE.

Au cours d'une étude sur l'extraction par solvants peu miscibles à l'eau S. TRIBALAT (11) a montré la nature moléculaire des acides extraits par la méthylisobutylcétone, dans le cas des acides perchlorique, perrhénique et thiocyanique.

Nous indiquons seulement les résultats obtenus dans le cas des acides perchlorique et thiocyanique et abordons l'étude de l'extraction

.../...

du titane en milieu perchlorique. La connaissance des équilibres d'extraction des réactifs mis en jeu nous était nécessaire pour déterminer la formule et la constante de dissociation du complexe thiocyanato de titane IV dans le solvant.

Incidemment nous avons pu atteindre, au cours de l'étude de l'extraction de l'acide thiocyanique, la constante d'acidité de cet acide dans l'eau.

Etude préliminaire - Extraction des réactifs.

I - Extraction des acides perchlorique et thiocyanique.

Considérons un acide de la forme HA, dissocié en solution aqueuse ; soit l'équilibre d'extraction dans le cas d'un solvant très peu ionisant .

$$(7) \quad A^-_{aq} + H^+_{aq} \rightleftharpoons HA_{sol} \qquad \text{avec } K_E = \frac{(HA)_s}{(A^-_{aq})\,(H_{aq})}$$

Soit F le coefficient d'extraction de l'ion A défini par le rapport $\frac{(HA)\ tot_s}{(A)\ tot_{aq}}$ nous avons $K_E = \frac{F}{(H)_{aq}}$

La variation de F en fonction de l'acidité de la phase aqueuse à l'équilibre est donc représentée par une droite passant par l'origine. Une telle droite est obtenue dans le cas de l'acide perchlorique et également de l'acide thiocyanique lorsque la concentration des ions H^+ est inférieure à 1 M. (Figure 6).

Nous trouvons pour les deux équilibres d'extraction :

$$ClO^-_{4\ aq} + H^+_{aq} \rightleftharpoons HClO_{4\ s} \qquad KClO_4 = 1{,}6.10^{-1} \pm 0{,}2.10^{-1}$$

$$SCN^-_{aq} + H^+_{aq} \rightleftharpoons HSCN_{\ s} \qquad K_{SCN} = 10 \pm 1$$

.../...

Ces valeurs sont légèrement différentes de celles qui ont été précédemment publiées (11) : Mais la force ionique utilisée dans les deux séries d'expériences est différente et si l'on passe de I = 1 à I = 2, on enregistre une variation du coefficient d'extraction et donc de la constante d'extraction de 30 %. Ces valeurs ne sont valables qu'à force ionique donnée.

En ce qui concerne l'extraction de l'acide perchlorique, une étude conductimétrique des solutions cétoniques d'acide perchlorique a confirmé l'état moléculaire de cet acide, dans le solvant, lorsque sa concentration est supérieure à 3.10^{-2} M. (domaine expérimental).

Par contre lorsque la concentration de l'acide est inférieure à 4.10^{-5} M, l'ionisation est totale à moins de 10 % près. Dans le cas d'une solution d'acide perchlorique dans la méthylisobutylcétone à 1 % d'eau, nous avons trouvé pour la constante de dissociation de cet acide $3.10^{-4} \pm 3.10^{-4}$. (12).

II - <u>Extraction de l'acide thiocyanique aux acidités supérieures à 1 M Constante de dissociation de l'acide thiocyanique dans l'eau.</u>

Plusieurs valeurs de cette constante ont été données. Certains auteurs (13) considèrent cet acide comme totalement ionisé dans l'eau ; LATIMER au contraire le considère comme un acide faible (13) (14) (pK = 4) d'autres auteurs (14) (15) en utilisant l'électrode de verre trouve un pK de l'ordre de 1(0,85), mais l'électrode de verre donne des résultats très imprécis aux pH voisins de 1.

L'étude de l'extraction de l'acide thiocyanique en fonction du pH, nous a permis de déterminer la constante de dissociation de cet acide dans l'eau.

Comme il est peu pratique d'extraire une solution aqueuse d'acide thiocyanique, cet acide étant peu stable dans l'eau, nous avons étudié

.../...

l'équilibre de partage $H^+_{aq} + SCN^-_{aq} \rightleftharpoons HSCN_s$ en extrayant une solution aqueuse de thiocyanate alcalin en présence d'ion H^+ apportés par addition d'axide perchlorique . Dans nos conditions expérimentales, l'extraction des sels alcalins est négligeable devant l'extraction de l'acide (11).

Nous avons vu précédemment que, lorsque la concentration des ions H^+ est inférieure à 1 M, l'équilibre (7) rend compte des variations du coefficient d'extraction. Mais lorsque (H) devient 1 M, le coefficient d'extraction n'est plus proportionnel à (H_{aq}), la courbe F = f (H) devient une portion de parabole. (figure 7). L'acide thiocyanique n'est plus totalement ionisé en phase aqueuse et il existe dans l'eau, l'équilibre supplémentaire.

$$SCN^-_{aq} + H^+_{aq} \rightleftharpoons HSCN_{aq} \qquad K_{aq} = \frac{(SCN)\,(H)}{(HSCN)}$$

L'ensemble de la courbe F = f (H) permet de calculer K.

Soit F_o l'expression $\frac{(HSCN)}{(SCN^-)_{aq}}$ qui représente le coefficient de l'acide thiocyanique que l'on déterminerait si la dissociation de HSCN dans l'eau était totale. F_o est connu d'après la courbe de la figure en extrapolant la partie linéaire. Soit F le coefficient d'extraction déterminé expérimentalement, nous avons les relations suivantes :

$$\frac{1}{F} = \frac{(HSCN)_{aq} + (SCN)_{aq}}{(HSCN)_s}$$

$$\frac{1}{F_o} = \frac{(SCN)_{aq}}{(HSCN)_s} = \frac{1}{K_{SCN}(H)_{aq}}$$

On en tire : $\frac{1}{F} = \frac{1}{F_o} + \frac{1}{K_{SCN}\,K_{aq}}$

.../...

L'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{1}{F} = f \frac{1}{F_o}$ est $\frac{1}{K_{SCN} K_{aq}}$ connaissant K_{SCN} précédemment déterminé à partir de la courbe log F =f log(H) dans le domaine où $H^+ < 1$ M on peut en déduire K_{aq} .

$K_{aq} = 7 \pm 0,5$ pK = - 0,85 I = 2 θ° C = 18°

Ces résultats valables pour I = 2, montrent que l'acide thiocyanique, sans être un acide aussi fort que l'acide perchlorique est beaucoup plus dissocié que la plupart des auteurs ne l'ont admis jusqu'à présent.

III - Extraction de Ti (IV) en milieu perchlorique.

L'équilibre d'extraction du perchlorate de titane peut être écrit de la façon suivante :

$$Ti(O)_a(H)_b^{(4+b-2a)^+} + c(ClO_4^-) + 2(a-a') + (b-b')(H^+) \rightleftharpoons Ti(O)_{a'}(H)_{b'}(ClO_4)_c + (a-a')H_2O \quad (8)$$

L'étude de cet équilibre permet de déterminer les coefficients a, b, a', et b', et de connaître la nature de l'ion du titane en phase aqueuse.

1. Nature de l'ion du titane (IV) en phase aqueuse, hypothèses :

Au cours de l'étude du complexe thiocyanate de titane (IV) en phase aqueuse, nous avons admis que le titane libre existe dans l'eau sous la forme $TiOH^{3+}$.

Cependant différents auteurs ont admis l'existence de l'ion TiO^{2+} en milieu très acide ; récemment R.L. PECSOK et MAVERICK (16), au cours d'une étude polarographique des complexes titane éthylène diamine tétracétate (versénate), ont été amenés à donner aux ions du titane libre la formule TiO^{2+} aux pH inférieurs à 2.

.../...

Nous allons voir comment l'étude de l'équilibre d'extraction du titane en milieu perchlorique nous conduirait à écrire la formule du titane libre, en phase aqueuse, $TiOH^{3+}$; l'acidité des solutions étant voisine de 1 M.

2. Equilibres d'extraction possible,

en envisageant successivement l'existence de chacune des formes TiO^{2+} et $TiOH^{3+}$.

D'après l'étude précédente des équilibres d'extraction, nous pouvons admettre que dans le solvant, le titane est lié à l'état d'un composé non ionisé.

Supposons α, le titane présent dans l'eau à l'état de TiO^{2+}, il y a quatre équilibres possibles d'extraction :

$$TiO^{2+}_{aq} + 4\,ClO^{-}_{4\,aq} + 2H^{+}_{aq} \rightleftharpoons Ti(ClO_4)_{4\,s} + H_2O_s$$

$$TiO^{2+}_{aq} + 3\,ClO^{-}_{4\,aq} + H^{+}_{aq} \rightleftharpoons TiOH(ClO_4)_{3\,s}$$

$$TiO^{2+}_{aq} + 2\,ClO^{-}_{4\,aq} \rightleftharpoons TiO(ClO_4)_{2\,s}$$

β, le titane à l'état de $TiOH^{3+}$

$$TiOH^{3+}_{aq} + 4\,ClO^{-}_{4\,aq} + H^{+}_{aq} \rightleftharpoons Ti(ClO_4)_{4\,s} + H_2O_s$$

$$TiOH^{3+}_{aq} + 3\,ClO^{-}_{4\,aq} \rightleftharpoons TiOH(ClO_4)_{3\,s}$$

$$TiOH^{3+}_{aq} + 2\,ClO^{-}_{4\,aq} + OH^{-}_{aq} \rightleftharpoons TiO(ClO_4)_{2\,s} + H_2O_s$$

$$TiOH^{3+}_{aq} + ClO^{-}_{4\,aq} + 2OH^{-}_{aq} \rightleftharpoons TiO_2H(ClO_4)_s + H_2O_s$$

.../...

Le titane n'est pas condensé dans le solvant puisque nous avons trouvé le coefficient d'extraction $F = \frac{(Ti(IV)_s}{(Ti(IV)_{aq}}$ indépendant de la concentration du titane en phase aqueuse.

Pour choisir entre les différents équilibres écrits ci-dessus, nous avons étudié l'influence de $(ClO_4)_{aq}$ et de $(H)_{aq}$ sur le coefficient d'extraction $F_{Ti\ IV}$; nous avons tracé les courbes (figure 7).

$$\text{Log } F_{Ti\ IV} = f\left[\text{Log } (H)_{aq}\right] \text{ à } (ClO_4)_{aq} \text{ constant}$$

$$\text{Log } F_{Ti\ IV} = f\left[\text{Log } (ClO_4)_{aq}\right] \text{ à } (H)_{aq} \text{ constant}$$

Ce sont des droites dont les pentes nous donnent les coefficients de réaction respectivement de H^+ et ClO_4^-.

$p\ H^+ = 0,93$ 1 à 10 % près

$p\ ClO_4^- = 3,7$ 4 à 10 % près

D'après ces résultats l'équilibre d'extraction du titane (IV) en milieu perchlorique serait dans nos solutions :

$$TiOH^{3+}_{aq} + 4\ ClO_4^-{}_{aq} + H^+_{aq} \rightleftharpoons Ti(ClO_4)_{4\ s} + H_2O_s$$

La constante d'extraction de cet équilibre est définie par :

$$K_E = \frac{\left[Ti(ClO_4)_4\right]_s}{(TiOH)_{aq}\ (ClO_4)^4_{aq}\ (H)_{aq}}$$

Il est possible de la déterminer par l'étude des droites :

$\log F = f\ (\log (H)_{aq})$ à $(ClO_4)_{aq}$ constant et

$\log F = f\ (\log (ClO_4)_{aq})$ à $(H)_{aq}$ constant, représentées

figure 7. En effet aux points singuliers $(H)_{aq} = 1$ M et $(ClO_4^-)_{aq} = 1$ M

.../...

respectivement, on obtient :

$\log K = \log F - 4 \log (ClO_4)_{aq}$ lorsque $(ClO_4)_{aq}$ est constant et $(H)_{aq}$ est variable.

$\log K = \log F - \log (H)_{aq}$ lorsque $(H)_{aq}$ est constant. et $(ClO_4)_{aq}$ est variable.

Nous avons trouvé $K = 4.10^{-4} \pm 0,3.10^{-4}$ $I = 3$ $\theta° = 18°C$

<u>Note</u> : Connaissant les équilibres d'extraction de l'acide perchlorique, nous avons pu calculer les concentrations initiales d'acide perchlorique et de perchlorate de sodium pour conserver successivement $(ClO_4)_{aq}$ et $(H)_{aq}$ constants à l'équilibre (voir page 26).

Cette étude nous a permis de connaître l'état des acides perchlorique, thiocyanique et du perchlorate de titane dans le solvant, nous pouvons maintenant aborder l'étude de l'extraction du complexe thiocyanate de titane (IV).

IV <u>Extraction du complexe</u>.

Nous avons vérifié qu'il existe dans le solvant un seul complexe thiocyanate de titane (IV) les courbes $D_s = f (SCN)_s$ sont affines quel quessoient les concentrations de titane (IV) et d'acide perchlorique, dans le domaine étudié (figure 8).

L'équilibre d'extraction du complexe peut s'écrire :

$$TiOH^{3+}_{aq} + 4 + b - 2a - n (ClO_4^-)_{aq} + n(SCN^-)_{aq} + 1 - 2a + b (H^+)_{aq} \rightleftharpoons$$

$$Ti(O)_a (H)_b (SCN)_n (ClO_4)_{4 + b - 2a - n \quad s} + 1 - a (H_2O)_s$$

Le coefficient d'extraction du titane (IV) est défini par le rapport : $F_{Ti(IV)} = \dfrac{(complexe)_s}{(TiOH)_{aq}}$ à condition qu'il n'y ait aucun

.../...

complexe en phase aqueuse et que la concentration du titane sous forme de perchlorate dans le solvant, soit négligeable devant la concentration du complexe.

D'après la valeur de la constante de dissociation du complexe thiocyanate de titane (IV) précédemment déterminée, nous pouvons généralement admettre que le titane (IV) dans la phase aqueuse n'est pas complexé. Cependant pour les concentrations élevées de $(SCN^-)_{aq}$ nous devrons tenir compte de la quantité de complexe $TiOH\ SCN^{2+}$ présent à côté des ions libres.

1. Influence de $(ClO_4)_{aq}$: Les autres facteurs étant maintenus constants, nous avons fait varier $(ClO_4)_{aq}$ de 0,38 à 1,5 M. Aux erreurs expérimentales près dues àla variation de la force ionique qu'il n'était pas possible de maintenir constante, l'équilibre n'est pas déplacé. La courbe représentant l'équation $\log F_{Ti(IV)} = f\left[\log (ClO_4)_{aq}\right]$ est une droite parallèle à l'axe des abscisses (figure 9).

2. Influence de $(SCN)_{aq}$: La courbe représentant la variation $\text{Log } F_{Ti(IV)} = f\left(\log SCN_{aq}\right)$ est une droite de pente 4 à 10 % près (figure 9).

3. Influence du pH : Une diminution de pH dans la phase aqueuse, favorise l'extraction du complexe, le composé extrait est donc plus acide que l'ion libre du titane en phase aqueuse. La courbe représentative de l'équation $\text{Log}_{Ti(IV)} = f \ \text{Log} \ (H)_{aq}$ est une droite de pente 1. (figure9).

Ces résultats conduisent à écrire l'équilibre d'extraction du complexe ainsi :

$$\underset{aq}{TiOH^{3+}} + \underset{aq}{4SCN^-} + \underset{aq}{H^+} \rightleftharpoons \underset{s}{H_2O} + \underset{s}{Ti(SCN)_4}$$

La constante d'extraction correspondante de cet équilibre peut être déterminée comme dans le cas de l'extraction du perchlorate de

.../...

titane à partir des droites :

$$\text{Log } F = f \text{ Log } (SCN_{aq}) \quad \text{à} \quad (H)_{aq} \quad \text{constant}$$

$$\text{Log } F = f \text{ Log } (H)_{aq} \quad \text{à} \quad (SCN)_{aq} \quad \text{constant}$$

$$K_{E_C} = 170 \pm 30 \qquad I = 2 \qquad \theta° = 18°C$$

Remarque : Au cours de l'étude des équilibres, 8 et 9, il était nécessaire de maintenir constantes les concentrations des facteurs de l'équilibre lorsque l'un d'entre eux variait. Nous avons pu réaliser cette condition car nous connaissions les équilibres partiels des acides perchlorique et thiocyanique. Pour obtenir à l'équilibre les concentrations désirées nous avons pu calculer les concentrations initiales d'acide perchlorique C_1, de perchlorate de sodium C_2, de thiocyanate C_3, d'après les expressions :

$$C_1 = (H)_{aq} \left[1 + K_{ClO_4} (ClO_4)_{aq} + K_{SCN} (SCN)_{aq} \right]$$

$$C_2 = (ClO_4)_{aq} - (H)_{aq}$$

$$C_3 = (SCN)_{aq} \left[1 + (H)_{aq} K_{SCN} \right]$$

Les constances de $(SCN)_{aq}$ et $(H)_{aq}$ étaient vérifiées par dosage une fois atteint l'équilibre. La différence entre les quantités calculées et les quantités dosées était inférieure à 2,5 %.

4 . Equilibre de dissociation du complexe dans le solvant.

Connaissant l'équilibre d'extraction du perchlorate de titane (IV) nous pouvions atteindre la quantité de titane libre dans le solvant et en déduire la constante d'équilibre de dissociation du complexe $Ti(SCN)_{4\ s}$ dans la méthylisobutylcétone.

(10) $Ti(ClO_4)_4 + 4\ HSCN \rightleftharpoons Ti(SCN)_4 + 4HClO_4$

.../...

De plus, les concentrations des acides thiocyanique et perchlorique étant dans le solvant en grand excès par rapport au titane, on pouvait confondre $(HSCN)_{libre}$ avec $(HSCN)_{tot}$ et $(HClO_4)_{libre}$ avec $(HClO_4)_{total}$.

$$K_{C_s} = 5 \pm 3 \qquad I = 1 \qquad \theta° = 18°$$

V - Conclusions. En extrayant par la méthylisobutylcétone certains composés, nous avons défini les équilibres écrits ci-dessous et déterminé pour chacun d'eux, la constante correspondante.

Pour les équilibres de partage, les constantes sont données, les concentrations dans le solvant étant au numérateur. Dans le cas des équilibres acide-base, il s'agit des constantes d'acidité.

1. $ClO_{4\,aq}^- + H_{aq}^+ \rightleftharpoons HClO_{4\,s}$; $K_{ClO_4} = 1{,}6.10^{-1} \pm 0{,}2.10^{-1}$

2. $SCN_{aq}^- + H_{aq}^+ \rightleftharpoons HSCN_s$; $K_{SCN} = 10 \pm 1$; force ionique = 2.

3. $SCN_{aq}^- + H_{aq}^+ \rightleftharpoons HSCN_{aq}$; $K = 7 \pm 0{,}5$; force ionique = 2.

4. $TiOH_{aq}^{3+} + 4ClO_{4\,aq}^- + H_{aq}^+ \rightleftharpoons Ti(ClO_4)_{4\,s} + H_2O_s$

$K_{E_{Ti(IV)}} = 4 \pm 3.10^{-4}$; force ionique = 3.

5. $TiOH_{aq}^{3+} + 4SCN_{aq}^- + H_{aq}^+ \rightleftharpoons Ti(SCN)_{4\,s} + H_2O_s$

$K_{E_{Cp}} = 170 \pm 30$; force ionique = 1.

.../...

6. $Ti(ClO_4)_{4\ s} + 4(HSCN)_s \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ti(SCN)_{4\ s} + HClO_{4\ s}$

$K_1 = 5 \pm 3$; force ionique = 1.

La température à laquelle sont valables ces résultats est voisine de 18°C.

B EXTRACTION PAR L'ALCOOL ISOAMYLIQUE

Purification de l'alcool isoamylique.

L'alcool isoamylique RP, présente dans l'U.V. une absorption considérable qui rend toute étude spectrophotométrique impossible. Cette absorption due à des impuretés organiques peut être réduite par une oxydation ménagée par le persulfate de sodium suivie d'une distillation fractionnée.

Avant le traitement, la densité optique de l'alcool supérieur à 3 n'est pas mesurable à 270 m en cuve de 1 cm ; après distillation elle se trouve réduite à 0,1.

Au cours de cette distillation, que M. GIBAUD a bien voulu effectuér au laboratoire de CHIMIE ORGANIQUE de l'ENSCP, il n'a été conservé que les fractions dont la température d'ébullition est comprise entre 128°C et 130°C.

Comme dans le cas de l'extraction par la méthylisobutylcétone, il était nécessaire, avant d'aborder l'extraction proprement dite des solutions de complexes, de connaître la nature des ions et leurs concentrations à l'équilibre ; donc d'étudier préalablement l'extraction des réactifs.

La constante diélectrique de l'alcool isoamylique est supérieure à celle de la méthylisobutylcétone. Nous avons affaire à un solvant intermédiaire entre les solvants non ionisants et l'eau. S. TRIBALAT a montré

.../...

que des sels alcalins tels que les perrhénates de sodium étaient présents après extraction, dans ce solvant à l'état ionisé (11).

I) Etude préliminaire de l'extraction des réactifs par l'alcool isoamylique.

Extraction de $TiOH^{3+}$: à pH constant le coefficient d'extraction du titane en milieu perchlorique est indépendant de la concentration du titane dans la phase aqueuse.

$$F_{Ti(IV)} = 1,3.10^{-2} \pm 1,95.10^{-3} \quad pH = 0$$

Extraction de SCN^- : à pH donné, nous avons également déterminé le coefficient d'extraction de l'acide thiocyanique.

$$F_{SCN} = 2,6 \pm 0,2 \quad pH = 0$$

II) Extraction du complexe par l'alcool isoamylique.

Les solutions initiales sont perchloriques 1 M, et les concentrations en thiocyanate suffisament faibles pour que l'on puisse considérer la force ionique constante dans les deux phases.

Nous avons mesuré la densité optique de chacune des deux phases. En opérant de la même manière que lors de l'étude spectrophotométrique du complexe $TiOHSCN^{2+}$ dans l'eau nous avons pu connaître la fonction :

$$\Delta_s = (\text{complexe})_s \left[\varepsilon cp_s - \alpha \varepsilon TiIV_s - \beta \varepsilon SCN_s \right] l$$

et les courbes obtenues ont été comparées avec celles qui expriment l'existence du complexe $TiOHSCN^{2+}$ dans l'eau.

Ces courbes montrent les faits suivants :

.../...

- <u>En phase aqueuse</u> le maximum d'absorption à 280 mμ de $TiOHSCN^{2+}$ est bien décelable le complexe n'est donc pas totalement extrait. Les courbes $\Delta_2 = f(\lambda)$ sont analogues à celles que nous avons obtenues au cours de l'étude des solutions aqueuses.

- <u>En phase alcool</u> il existe également un maximum d'absorption à 280 m mais les courbes $\Delta_1 = f(\lambda)$ affines entre elles ne le sont pas avec celles obtenues en phase aqueuse. Nous pouvons donc supposer :

- soit que le rapport $\frac{(SCN)}{(Ti(IV)}$ est plus grand que 1,

- soit que le groupement du titane dans le complexe n'est pas $TiOH^{3+}$, mais de la forme $Ti(OH)_x(ClO_4)_y^{(4-x-y)+}$

Nous allons montrer que seule la seconde hypothèse peut être retenue.

Pour chaque solution, une fois atteint l'équilibre d'extraction, le rapport des densités optiques (à une longueur d'onde donnée) des phases solvant et eau est pratiquement constant quelque soit la concentration du thiocyanate.

Ce résultat nous permet de conclure qu'il existe en phase alcool, un complexe comprenant un thiocyanate pour un titane.

En effet, soit dans l'eau l'équilibre de formation du complexe :

$$TiOH^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons TiOHSCN^{2+} \quad \text{avec} \quad K_{aq} = \frac{(TiOH)\,(SCN)}{(TiOHSCN)} \qquad (11)$$

et supposons que l'on ait dans l'alcool le complexe $Ti(OH)_x(ClO_4)_y(SCN)_b^{(4-x-y)}$ dont l'équilibre de dissociation dans le solvant serait :

$$Ti(OH)_x(ClO_4)^{(4-x-y)+} + b\,(SCN)_s \rightleftharpoons Ti(OH)_x(ClO_4)_y(SCN)_b^{(4-x-y-b)+}{}_s$$

avec :

$$K_s = \frac{\left[Ti(OH)_x(ClO_4)_y\right]\,(SCN)^b}{\left[Ti(OH)_x(ClO_4)_y\,(SCN)_b\right]} \qquad (12)$$

.../...

En divisant (11) et (12) membre à membre on obtient :

$$\frac{K_{aq}}{K_s} \times \frac{\left[Ti(OH)_x(ClO_4)_y\right]_s}{\left[TiOH\right]_{aq}} \times \frac{(SCN)^b_s}{(SCN)_{aq}} = \frac{\left[Ti(OH)_x(ClO_4)_y\ (SCN)_b\right]_s}{(TiOH\ SCN)_{aq}}$$

A pH donné le rapport $\frac{(Ti(OH)_x(ClO_4)_y)_s}{(TiOH)_{aq}}$ est constant, de même le rapport $\frac{(SCN)_s}{(SCN)_{aq}}$. Il en résulte que le rapport des concentrations des complexes dans chaque phase (égal au rapport des densités optiques), n'est constant que si $\frac{(SCN)_s}{(SCN)_{aq}}$ l'est aussi, c'est-à-dire pour b = 1.

Dans le solvant le complexe serait donc de la forme $Ti(OH)_x(ClO_4)_y SCN^{(3-x-y)+}$. Nous n'avons pas poussé plus loin cette étude. En effet, lorsque le pH varie, les équilibres d'extraction dans l'alcool isoamylique n'obéissent pas à des lois simples (10). Il n'est donc pas possible d'utiliser l'influence du pH sur l'équilibre d'extraction pour déterminer x.

III) <u>Détermination de la constante de dissociation dans le solvant</u>.

Soit l'équilibre :

$$SCN^-_s + Ti(OH)_x(ClO_4)_y^{(4-x-y)+} \underset{s}{\rightleftharpoons} Ti(OH)_x(ClO_4)_y(SCN)_s^{(3-x-y)+}$$

$$K_s = \frac{\left[Ti(OH)_x(ClO_4)_y\right](SCN)}{\left[Ti(OH)_x(ClO_4)_y\ (SCN)\right]}$$

L'étude préliminaire de l'extraction du titane (IV) en milieu perchlorique et en absence de thiocyanate nous a permis de connaître les concentrations à l'équilibre du titane libre non complexé par SCN dans la phase solvant. Nous pouvions alors calculer K_s.

.../...

$(SCN^-)_{total\ solvant}$	$(Ti(IV))_{total}$	$(Ti(IV))_{nom\ cplexé\ par\ SCN^-}$	C_p	K_s
0,0408	$2,16\ 10^{-4}$	$7,7^{-5}10^{-5}$	$1,4\ 10^{-4}$	$2,2\ 10^{-2}$
0,0496	$2,44\ 10^{-4}$	$7,4\ 10^{-5}$	$1,7\ 10^{-4}$	$2,1\ 10^{-2}$
0,0498	$2,6\ 10^{-4}$	$7,4\ 10^{-5}$	$1,87\ 10^{-4}$	$1,94\ 10^{-2}$
0,0624	$3,6\ 10^{-4}$	$7,6\ 10^{-5}$	$2,94\ 10^{-4}$	$1,7\ 10^{-2}$

$K_s = 2.10^{-2} \pm 0,3\ 10^{-2}$. $I = 1$ $\theta^\circ = 18°C$

IV) <u>Conclusion</u> : Il existe dans l'alcool isoamylique un complexe de titane(IV) qui contient un SCN pour un Ti(IV). Son maximum d'absorption est situé à la même longueur d'onde que celui du complexe présent dans l'eau sans que les courbes représentant les densités optiques soient affines. Il se forme dans le solvant suivant l'équilibre :

$$Ti(OH)_x(ClO_4)_{y\,s}^{(4-x-y)^+} + SCN^-_s \rightleftharpoons Ti(OH)_x(ClO_4)_y SCN_s^{(3-x-y)^+}$$

$$K_s = 2.10^{-2} \pm 0,3.10^{-2} \quad I = 1 \quad \theta°C = 18°$$

TROISIEME CHAPITRE

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES COMPLEXES DE TITANE (III)

Les solutions perchloriques de titane (III) sont préparées par réduction des solutions de titane (IV) avec de l'amalgame de zinc.

Force ionique. Les solutions étudiées sont $\frac{1}{2}$ M en acide perchlorique. Pour chaque série d'expériences, la force ionique est maintenue constante par addition d'une quantité calculée de perchlorate de sodium.

La couleur lilas des solutions de titane (III) devient plus intense par addition de thiocyanate. Le composé s'oxyde à l'air, assez lentement cependant pour permettre des mesures reproductibles, sans travailler à l'abri de l'air.

Etude quantitative. Nous avons appliqué à l'étude des complexes de titane (III), les méthodes spectrophotométriques déjà utilisées pour l'étude du complexe de titane (IV) en solution aqueuse ; aussi nous indiquerons brièvement les résultats obtenus.

I) Existence d'un seul complexe.

Les solutions de titane (III) et de thiocyanate absorbent la lumière entre 500 et 580 mμ avec un maximum à 550 mμ (Figure 10). Pour obtenir une densité optique proportionnelle à la concentration du complexe, il faut retrancher de la densité optique mesurée celle d'une solution de titane (III) de concentration égale à celle de la solution étudiée. En effet les solutions de titane (III) absorbent dans le même domaine que le complexe thiocyanate.

.../...

Les courbes $\Delta = f\ (\lambda)$, ainsi obtenues sont affines près, lorsque la concentration du thiocyanate varie, (celle du titane étant maintenue constante) ; il existe un seul complexe dans l'intervalle de longueur d'onde étudié.

II) Détermination des coefficients de réaction.

Soit l'équilibre :

$$a\ Ti^{3+} + b\ SCN^{-} \rightleftharpoons Ti_a SCN_b^{(3a-b)+}$$

et la constante de dissociation correspondante :

$$K = \frac{(Ti)^a\ (SCN)^b}{Ti_a SCN_b}$$

La méthode des logarithmes limites de BENT et FRENCH nous a permis de déterminer les coefficients a et b du complexe.
a = 1 b = 1 (figure 11).

On admet généralement que le titane (III) existe en solution acide (non complexante) sous forme de Ti^{3+}. Afin de savoir si l'ion libre et le titane complexé possèdent le même degré d'acidité, nous avons étudié l'influence du pH sur la formation du complexe. Il s'est révélé sans influence. Nous pouvons donc écrire l'équilibre :

$$Ti^{3+} + SCN^{-} \rightleftharpoons TiSCN^{2+}$$

III) Détermination de la constante de dissociation.

Nous utiliserons les deux méthodes employées pour le complexe de titane (IV) (cf page 11et12).

- Méthode des solutions correspondantes avec $(\text{titane})_{\text{libre}}$ = constant (figure 11).

K = 0,33 $\pm$ 0,05 I = 1,5

.../...

- Méthode utilisée par S. TRIBALAT.

$K = 0,31 \pm 0,02 \qquad I = 1,5$

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont concordantes.

IV <u>Conclusion</u> : L'étude spectrophotométrique des solutions perchloriques de titane (III) et thiocyanate nous a permis de montrer l'existence en solution aqueuse d'un seul complexe dont la formule est $TiSCN^{2+}$. Sa constante de dissociation K suivant l'équilibre :

$Ti^{3+} + SCN^{-} \rightleftharpoons TiSCN^{2+}$ est égale à $0,33 \pm 0,15$ à force ionique 1,5 et à la température de 18°C.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DES COMPLEXES THIOCYANATE DE TITANE (IV) ET DE TITANE (III)

INTRODUCTION

L'étude des courbes de polarisation i = f (E) à l'électrode à gouttes de mercure peut permettre de déterminer la nature des complexes formés à partir d'ions simples.

Considérons d'abord un système oxydo-réducteur constitué par des ions simples électroactifs. Si nous ajoutons à ce système des quantités croissantes d'un élément susceptible de se combiner avec le réducteur ou l'oxydant pour donner un ou plusieurs complexes non électroactifs, la disparition du réducteur ou de l'oxydant, doit entraîner une modification des phénomènes à l'électrode et la variation des courbes de polarisation. En effet supposons pour simplifier, que l'élément introduit se combine seulement à l'oxydant. Puisque celui-ci disparaît, le système devient plus difficile à réduire et les courbes de polarisation se déplacent du côté des potentiels négatifs. L'étude de ce déplacement en fonction de l'agent complexant, permet ainsi de déterminer la formule et la stabilité du complexe.

Parmi de nombreuses applications de cette méthode on peut citer l'étude des complexes ferri et ferro-oxaliques (17), les complexes cupro-ammoniés (18) et ceux du Cu (III) avec la glycine (19).

.../...

Supposons maintenant le problème inverse ; soit un système oxydo-réducteur qui réagit très lentement à l'électrode. Ajoutons un élément susceptible de donner avec l'une au moins des deux formes un complexe qui réagit rapidement à l'électrode. Si nous supposons comme ci-dessus que l'oxydant seul est complexé, l'addition d'agent complexant va rendre le système plus facile à réduire en substituant à un ion simple inactif, un ion complexe actif, mais défavorisera par ailleurs la réduction électrolytique proprement dite puisque cette dernière libèrera la particule complexante.

Dans ce cas également, l'étude des courbes de polarisation peut donner des informations sur la nature des complexes mis en jeu. Nous verrons que la vague polarographique est susceptible d'exister même lorsque lorsque la concentration du complexe actif est négligeable devant celle de l'ion simple dans le cas où les réactions chimiques sont suffisamment rapides.

A ce type de réaction se rattache la réduction électrochimique des acides faibles, complexes de H^+, plus électroactifs que les bases correspondantes (26).

La réduction des acides faibles a été étudié surtout pour vérifier l'effet de la cinétique des réactions chimiques sur la diffusion à l'électrodd. Les formules et les constantes de dissociation de ces acides sont en effet déterminables par d'autres méthodes.

Nous avons étudié par la méthode polarographique, les complexes thiocyanate de titane (III) et (IV). Les résultats déjà obtenus par spectrophotométrie indiquent que ces complexes sont très peu stables. Nous verrons qu'ils agissent plus rapidement à l'électrode que les ions simples correspondants, le système oxydo-réducteur qu'ils constituent appartient, comme le couple acide faible - H_2, au dernier type que nous venons

.../...

PREMIER CHAPITRE - PARTIE THEORIQUE

1 ETABLISSEMENT DE L'EQUATION GENERALE

Désignons par A et A' les ions inactifs respectivement en équilibre avec l'oxydant et le réducteur, B l'ion complexant et écrivons la réaction d'électrolyse entre deux complexes actifs :

$$AB_b + ne \rightleftharpoons A'B_{b'} + (b-b')B.$$

Soit les équilibres de dissociation de l'oxydant et du réducteur :

1) $A + bB \rightleftharpoons AB_b$

2) $A' + b'B \rightleftharpoons A'B_{b'}$

Si l'ion complexant est en grand excès vis-à-vis de l'ion complexé, condition que nous supposerons toujours réalisée, la concentration de B à l'électrode reste constante et pratiquement égale à celle qui existe au sein de la solution.

L'intensité due à la réaction d'oxydo réduction est donnée par la relation suivante :

$$i = k''n(Red)_{el}B^{(b-b')} e^{\frac{\beta nF}{RT}E} - k'n(Ox)_{el} e^{-\frac{\alpha nF}{RT}E}$$

E étant le potentiel d'électrode.

Le courant global i est la somme algébrique du courant d'oxydation affecté du signe + et du courant de réduction affecté du signe -

$(Red)_{el}$ et $(Ox)_{el}$ sont les concentrations respectives à l'électrode, du réducteur $A'B_{b'}$ et de l'oxydant AB_b.

F est le Faraday

n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydo-réduction.

.../...

k" et k' les constantes d'électrolyse caractéristiques du système Red- Ox.

α et β sont des coefficients dont la somme est égale à 1 dans le cas d'un système rapide.

$(Ox)_{el}$ et $(Red)_{el}$ sont des inconnues que nous devrons exprimer. Pour cela nous définissons les équations nécessaires en appliquant la loi d'action de masse aux équilibres en solution et en écrivant les bilans des concentrations des substances présentes.

Cette méthode de calcul de l'équation de polarisation a été utilisée par différents auteurs (20), (23), (24), (25).

Au sein de la solution les espèces présentes sont en équilibres et nous appliquons la loi d'action de masse.

3) $K_1 = \frac{A.B^b}{Ox}$ 4) $K_2 = \frac{A'.B^{b'}}{Red}$

A l'électrode l'équilibre n'est pas forcément atteint et nous devons écrire :

(5) X vitesse de formation de Ox = $k_{Ox}\,(A)_{el}\;B^b - k_A\,(Ox)_{el}$

(6) Y vitesse de formation de Red = $k_{Red}(A')_{el}B^{b'} - k_{A'}\,(Red)_{el}$.

Dans ces équations k_{ox} et k_{red} sont les constantes apparentes de vitesse de formation des complexes de titane (IV) et de titane (III) respectivement, K_A et $k_{A'}$, leurs constantes apparentes de vitesse de dissociation. Nous verrons page , comment ces constantes apparentes sont liées aux constantes vraies.

Le rapport des constantes de vitesse est égal à la constante de la loi d'action de masse.

.../...

$$\frac{k_A}{k_{ox}} = K_1 \qquad \frac{k_{A'}}{k_{red}} = K_2$$

<u>Bilan de Ox</u> : (7) $i + x + k_d\,(Ox - Ox_{el}) = 0$

<u>Bilan de A</u> : (8) $k_{d_A}(A - A_{el}) - X = 0$

<u>Bilan de Red</u> : (9) $i - k'_d\,(Red - Red_{el}) - Y = 0$

<u>Bilan de A'</u> : (10) $Y - k'_{d_{A'}}(A - A'_{el}) = 0$

k_d , $k'_{d'}$, k_{d_A} , $k'_{d'_{A'}}$, représentent les constantes de diffusion respectives de (Ox), (Red), (B) et (B').

(Ox) et (Red) sont les concentrations de l'oxydant et du réducteur au sein de la solution.

<u>Concentration de l'oxydant à l'électrode</u>. A partir des équations précédemment posées, (3 à 10) nous pouvons calculer Ox_{el} et Red_{el}. Puis on exprime la valeur du courant global en fonction de la concentration des éléments au sein de la solution et du potentiel à l'électrode.

$$(11) \quad K_i = \frac{k''\,(Red)_e^{\frac{\beta nF}{RT}E} - k'\,(Ox)_e^{-\frac{\alpha nF}{RT}E}}{1 + B^{b-b'}\cdot\dfrac{k''(k'_{d_{A'}} + k_{red}B)_e^{\frac{\beta nF}{RT}E}}{k'_d(k'_{d_{A'}} + k_{red}B) + k'_{d_{A'}}k_{A'}} + \dfrac{k'(k_{d_A} + k_{ox}B^b)_e^{-\frac{\alpha nF}{RT}E}}{kd(kd_A + koxB^b) + kd_A k_A}}$$

Lorsqu'aucune réaction chimique n'intervient l'équation classique de la courbe de polarisation est :

$$(12) \quad i = \frac{k''\,(Red)\,e^{\frac{\beta nF}{RT}E} - k'\,(Ox)\,e^{\frac{\alpha nF}{RT}E}}{1 + \frac{k''}{k'_d}\,e^{\frac{\beta nF}{RT}E} + \frac{k'}{k_d}\,e^{\frac{\alpha nF}{RT}E}}$$

.../...

En comparant les deux équations précédentes, on voit que les rapports $\frac{k''}{k_d}$ et $\frac{k'}{k_{d'}}$ de l'équation (12) sont remplacées dans le cas étudié par les expressions :

$$B^{(b-b')} \cdot \frac{k''\,(k'_{d_{A'}} + k_{Red}B^{b'})}{k'_d(k'_{d_{A'}} + k_{red}B^{b'}) + k'_{d_{A'}}k_{A'}} \quad \text{et} \quad \frac{k'(k_{d_A} + k_{ox}B^b)}{k_d(k_{d_A} + k_{ox}B^b) + k_{d_A}k_A}$$

Les coefficients de diffusion des ions simples sont remplacés ici par une fonction dans laquelle interviennent outre les différents coefficients de diffusion, les constantes de vitesse de formation et de dissociation du complexe à l'électrode.

En raison de la complexité de l'équation générale de polarisation, celle-ci est généralement étudiée en des points particuliers, pour lesquels elle se simplifie. On considère ordinairement le potentiel de demi-vague et les courants limites.

II - COURANTS - LIMITES.

Dans le cas classique, lorsque le potentiel augmente et que l'électrolyse devient très rapide, le courant tend vers une limite parce que la diffusion n'est plus assez rapide pour remplacer les ions déchargés. Le courant devient alors proportionnel à la concentration de l'ion actif dans la solution.

Dans le cas plus général étudié ici, le courant limite dépend en outre des vitesses de formation et de dissociation qui interviennent aussi pour limiter le courant. Les expressions des courants limites cathodiques et anodiques s'écrivent alors :

$$il_c = -k_d(Ox) \cdot \frac{k_{d_A} + k_{ox}B^b + k_{d_A}k_A}{k_{d_A} + k_{ox}B^b}$$

.../...

$$il_a = k'_d(Red) \cdot \frac{k'_{d_A} + k_{red}B^{b'} + k'_{d_A} k_{A'}}{k'_{d_A} + k_{red}B^{b'}}$$

Exprimons (Ox) et (Red) en fonction des concentrations C_t et C'_t de A_{total} et de A'_{total}. La loi d'action de masse appliquée aux concentrations des substances présentes au sein de la solution nous permet d'écrire :

$$Ox = \frac{C_t}{1 + \frac{K_A}{B^b}} \qquad Red = \frac{C'_t}{1 + \frac{K_2}{B^{b'}}}$$

Nous admettons en première approximation que dans un même milieu les coefficients de diffusion des ions sont les mêmes lorsque ces ions ont des structures analogues ; ce qui est vérifié expérimentalement dans de nombreux cas.

Si nous appelons Δ et Δ' les expressions dans lesquelles interviennent la constante de diffusion, les constantes de vitesse de formation et de dissociation des complexes, les courants limites s'écrivent ainsi :

$$il_c = -k_d \Delta \frac{C_t}{1 + \frac{K_1}{B^b}} \qquad il_a = k_d \Delta' \frac{C'_t}{1 + \frac{K_2}{B^{b'}}}$$

$$\Delta = \frac{\frac{k_d}{k_{ox}} + B^b + K_1}{\frac{k_d}{k_{ox}} + B^b} \qquad \Delta' = \frac{\frac{k_d}{k_{red}} + B^{b'} + K_2}{\frac{k_d}{k_{red}} + B^{b'}}$$

III - EXPRESSION DU POTENTIEL DE DEMI-VAGUE.

L'équation (11) page (41) peut être mise sous la forme :

.../...

$$E = \frac{RT}{(\alpha+\beta)\,nF} \cdot \mathrm{Log}\ \frac{k'}{k''} \cdot \frac{1}{B^{-(b-b')}} \cdot \frac{\Delta'}{\Delta} + \frac{RT}{(\alpha+\beta)\,nF}\ \mathrm{Log}\ \frac{i - il_c}{il_a - i}$$

$$\text{ou}\quad E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{(\alpha+\beta)\,nF}\ \mathrm{Log} \cdot \frac{i - il_c}{il_a - i}$$

$E_{\frac{1}{2}}$ étant la valeur du potentiel lorsque $i = \dfrac{il_c + il_a}{2}$

Dans tout ce qui suit, nous allons considérer le cas d'un système agissant rapidement à l'électrode. On peut écrire alors + = 1 et l'expression du potentiel de demi vague devient :

$$E_{\frac{1}{2}} = E'_0 - \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ B^{b-b'} + \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ \frac{\Delta'}{\Delta}$$

E'_0 représente le potentiel normal apparent du système oxydo-réducteur, c'est-à-dire le potentiel normal que l'on mesurerait à courant nul dans une solution où chacun des deux complexes, supposé formé quantitativement, serait présent à la même activité ; l'activité de l'agent complexant étant égale à 1.

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux nous avons envisagé les différents cas qui peuvent se présenter dans le but de simplifier les expressions (13), (14) (15).

DEUXIEME CHAPITRE - CAS PARTICULIERS

I LA MISE EN EQUILIBRE CHIMIQUE DU COMPLEXE EST PLUS RAPIDE QUE SA PROPRE DIFFUSION.

$$k_A \gg k_d \qquad \text{et} \qquad k'_{A'} \gg k_d$$

Il correspond au cas étudié expérimentalement.

Les expressions des courants limites s'écrivent alors :

$$(16) \quad il_a = k_d \frac{C'_t}{1 + \frac{K_2}{B^{b'}}} \cdot \frac{B^{b'} + K_2}{\frac{k_d}{k_{red}} + B^{b'}}$$

$$(17) \quad il_c = k_d \frac{C_t}{1 + \frac{K_1}{B^{b'}}} \cdot \frac{B^b + K_1}{\frac{k_d}{k_{ox}} + B^b}$$

et le potentiel de demi vague :

$$(18) \quad E_{\frac{1}{2}} = E'_o - \frac{RT}{nF} \text{Log } B^{(b-b')} + \frac{RT}{nF} \text{Log } \frac{1 + \frac{B^{b'}}{K_2}}{\frac{k_d}{k_{A'}} + \frac{B^{b'}}{K_2}} \cdot \frac{\frac{k_d}{k_A} + \frac{B^b}{K_1}}{1 + \frac{B^b}{K_1}}$$

Suivant la concentration de l'agent complexant que nous pouvons faire varier dans certaines limites, nous allons distinguer deux domaines pour lesquels les équations peuvent être simplifiées.

Nous supposerons que la même condition est réalisée à la fois pour l'oxydant et pour le réducteur.

.../...

1. La concentration de l'agent complexant est assez élevée pour que la réaction chimique soit rapide devant la diffusion des ions simples.

$$B^b \; k_{ox} \gg k_d \qquad\qquad B^{b'} \; k_{red} \gg k_d$$

a) Courants limites.

(19) $$il_a = k_d \, C'_t = il_{a\,max}$$

(20) $$il_c = - k_d \, C_t = il_{c\,max}$$

Le courant limite, indépendant de la concentration de l'agent complexant, a une valeur maximum car il est dû à la totalité du titane présent. On observe alors la même intensité limite, que la réaction de formation des complexes soit nulle ou quantitative lorsque la réaction chimique est nulle, c'est la diffusion des ions libres qui limite l'électrolyse ; tout se passe donc comme si ces ions libres étaient actifs. L'expression des courants limites permet alors, connaissant C_t et C'_t d'atteindre k_d.

b) Potentiels de demi vague.

(21) $$E_{\frac{1}{2}} = E'_o - \frac{RT}{nF} \text{Log } B^{b-b'} + \frac{RT}{nf} \text{Log } \frac{1 + \frac{K_2}{B^{b'}}}{1 + \frac{K_1}{B^b}}$$

Les deux complexes sont formés quantitativement.

On peut négliger les rapports $K_2/B^{b'}$ et K_1/B^b devant 1 et le potentiel de demi vague devient :

(22) $$E_{\frac{1}{2}} = E'_o - \frac{RT}{nF} (b-b') \text{Log } B.$$

.../...

Il ne dépend que du terme d'électrolyse. Dans le cas général, lorsque b est différent de b', il ne sera constant et égal au potentiel normal du système ox-red que lorsque (B) = 1.

les complexes ne sont pas formés.

B^b est petit devant K_1 et $B^{b'}$ devant K_2. Nous obtenons la valeur simple

$$(23) \quad E_{\frac{1}{2}} = E_o' + \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{K_2}{K_1}$$

Le potentiel de demi vague a une valeur constante qui se trouve être celle du potentiel normal du couple des ions simples.

Ce fait est intéressant car il n'est pas possible de déterminer directement le potentiel normal du couple des ions simples non électroactifs. Si l'on connaît E_o' l'expression précédente permet d'atteindre le rapport des constantes de dissociation K_2/K_1.

2. La concentration de l'agent complexant est suffisamment faible pour que les complexes se forment beaucoup plus lentement que ne diffusent les ions simples. Dans ce cas la réaction de formation des complexes est forcément nulle.

a) Courants limites : La vitesse de formation de complexe dans ce cas est le phénomène le plus lent ; elle limite le courant et la diffusion n'intervient plus. Nous sommes dans le domaine de la cinétique, le courant est très inférieur à celui que l'on obtient quand les deux réactions chimiques sont très rapides.

$$(24) \quad il_a = k_{red} B^{b'} C'_t$$

$$(25) \quad il_c = - k_{ox} B^b C_t$$

.../...

Nous voyons que ces équations permettent de déterminer les coefficients de réaction b' et b. Ceux-ci sont en effet les pentes des courbes log il = f (log (B)) dans le domaine cinétique. Une fois connus ces coefficients, il est alors possible de calculer k_{red} et k_{ox} constante apparente de vitesse de formation du réducteur et de l'oxydant.

b) Potentiel de demi-vague.

$$(26) \quad E_{\frac{1}{2}} = E'_o - \frac{RT}{nF} \text{Log } B^{b-b'} + \frac{RT}{nF} \text{Log } \frac{k_{A'}}{k_A}$$

Cette expression permet d'atteindre le rapport des constantes apparentes de vitesse de dissociation $k_{A'}/k_A$ à condition toutefois de connaître E'_o . Dans le cas particulier où b = b', le potentiel de demi-vague est constant.

3. Dans le domaine intermédiaire, il est nécessaire d'utiliser les expressions générales des courants limites (16), (17) et du potentiel de demi-vague (18).

Cependant la réaction chimique est déjà nulle, en effet $k_{ox}B^bA$ ou $k_A Ox \sim k_{d_A} A$ d'où $\frac{ox}{A} \sim \frac{kd}{k_A}$; or, par hypothèse $kd \ll k_A$ donc le terme $\frac{B^b}{K_1}$ est négligeable devant 1. Les expressions des courants limites et du potentiel de demi-vague deviennent alors :

a) Courants limites :

$$il_a = k_d C'_t \frac{1}{1 + \frac{k_d}{k_{red}} \frac{1}{B^{b'}}}$$

$$il_c = k_d C_t \frac{1}{1 + \frac{k_d}{k_{ox}} \cdot \frac{1}{B^b}}$$

.../...

b) Potentiel de demi-vague.

$$E_{\frac{1}{2}} = E'_o - \frac{RT}{nF} \text{Log } B^{b-b'} + \frac{RT}{nF} \text{Log } \frac{\frac{kd}{k} + \frac{B^b}{k}}{\frac{k_d}{k_{A'}} + \frac{B^{b'}}{K_2}}$$

Remarque. Il est possible de représenter graphiquement la variation log il = f (log (B)) (figure 12). Lorsque l'on fait croître la concentration de l'agent complexant on passe progressivement du domaine de cinétique pure au voisinage duquel on peut atteindre les constantes apparentes de vitesse k_{ox} et k_{red} au domaine de diffusion pure où l'on peut calculer la constante de diffusion k_d.

II. LA MISE EN EQUILIBRE CHIMIQUE DU COMPLEXE EST LENTE DEVANT SA PROPRE DIFFUSION.

Les expressions des courants limites et du potentiel de demi-vague sont alors :

(27) $il_a max \frac{1}{1 + \frac{K_2}{B^{b'}}}$, $il_c max \frac{1}{1 + \frac{K_1}{B^b}}$

(28) $E_{\frac{1}{2}} = E'_o - \frac{RT}{nF} \text{Log } B^{b-b'}$

Dans cette expression du potentiel de demi-vague, seul intervient le terme d'électrolyse. Lorsque B = 1, ou dans le cas particulier où b = b', ce terme se réduit à $E_{o\frac{1}{2}}$ potentiel normal du système.

On ne verra apparaître une vague que si la formation chimique du complexe réduit ou oxydé n'est pas nulle. Les courants d'électrolyse ne sont alors limités que par la diffusion du seul complexe. Dans le cas particulier où la réaction est quantitative $K_2/B^{b'}$ et K_1/B^b sont négligeables devant 1.

.../...

ilc = ilc max ; ila = ila max.

Si l'on considère deux couples de complexes Ox/Red et Ox'/Red' dont les constantes de dissociation seraient les mêmes, mais dont les vitesses de mise en équilibre seraient très grandes dans le premier cas, $k_A \gg kd$, et très faibles dans le second, ($k_{A'} \ll kd$), et si l'on excepte le domaine où les réactions chimiques sont quantitatives, les courants limites observés, pour (B) donné, seront toujours plus faibles dans le deuxième cas que dans le premier qui bénéficie de l'apport chimique du corps actif à l'électrode (figure 13).

TROISIEME CHAPITRE - ETUDE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

En milieu chlorhydrique, le couple Ti(III) / Ti(IV), a déjà été étudié par polarographie (25) (26) (27) (28). On sait qu'il s'agit d'un système lent, dont le potentiel de demi-vague anodique est situé à 0,18 V et celui de demi-vague cathodique à - 0,9 V. On a signalé également le fait que la réaction électrochimique devient rapide en présence de thiocyanate sans toutefois en étudier le mécanisme (26).

Les courbes de la figure (14) tracées à partir de nos propres résultats expérimentaux illustrent ces constatations.

Nous avons étudié les réactions électrochimiques des complexes thiocyanate du titane (III) et (IV), en milieu chlorhydrique et perchlorique. Il a été possible d'effectuer l'étude complète des vagues cathodiques et anodiques en milieu chlorhydrique. En milieu perchlorique au contraire, les vagues anodiques sont perturbées.

Nous présenterons d'abord l'étude des complexes thiocyanate du titane en milieu chlorhydrique.

POLAROGRAPHIE EN MILIEU CHLORHYDRIQUE.

I Conditions expérimentales. La plupart des solutions -excepté celles à partir desquelles nous avons étudié l'influence du pH et de la concentration des ions Cl^- - ont été polarographiées en milieu HCl 0,5 M. La concentration de l'acide fixe la forme ionique car les concentrations de titane et de thiocyanate sont toujours très inférieures à 0,5 M.

.../...

Les solutions mères de thiocyanate environ 1 M étaient renouvelées tous les dix jours car le vieillissement de ces solutions perturbe les résultats.

Afin d'obtenir des mesures reproductibles il est nécessaire de dégazer très soignemsement les solutions avant de les polarographier pour éliminer au maximum l'oxygène dissous (voir page59).

Les courbes tension - courant ont été obtenues avec un polarographe AOIP système Du Bellay. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturée de chlorure de potassium.

II <u>Etude des courants limites</u>.

1) Influence de la concentration du titane. La variation de la hauteur de vague en fonction de la concentration du titane a été étudié dans le cas de solutions d'oxydant pur, de réducteur pur, et de mélange d'oxydant et de réducteur. (figure 15).

2) Influence de la concentration du thiocyanate. Le domaine de variation de la concentration du thiocyanate se trouve limité de part et d'autre :

- lorsque $(SCN) < 5.10^{-4}$ les vagues obtenues sont mal définies pour une concentration en titane total égale à 10^{-3} M.

- lorsque $(SCN) > 2.10^{-1}$ l'oxydation du mercure perturbe les vagues.

Nous avons représenté graphiquement les courbes $\text{Log } il_c = F(\text{Log } (SCN))$ dans le cas des solutions d'oxydant pur, de réducteur pur et de mélange d'oxydant et de réducteur (figure 16).

.../...

L'allure des courbes ainsi obtenues est celle des courbes que nous avons tracées (figure 12) dans le cas de deux complexes dont la mise en équilibre chimique est plus rapide que leur propre diffusion.

Lorsque la concentration de l'agent complexant est suffisamment faible, la vitesse de formation de ces complexes limite le courant (partie I des courbes expérimentales). On voit que pour une concentration de titane donnée et lorsque la concentration du thiocyanate varie de 5.10^{-4} à 10^{-1}, la courbe Log il_c = f (Log (SCN)) passe du domaine cinétique pour lequel le courant limite est proportionnel à la concentration de l'agent complexant, au domaine de diffusion pour lequel la hauteur de vague atteint une valeur limite maximum.

Dans le cas du réducteur, le domaine de diffusion commence lorsque la concentration du thiocyanate est de l'ordre de 5.10^{-3} et les conditions expérimentales ne permettent pas d'atteindre le domaine cinétique mais seulement le domaine intermédiaire.

Dans ce domaine nous avons déterminé les coefficients de réaction b et b' à l'aide des expressions :

$$\log \frac{i_a}{i_{max} - i_a} = b' \log (SCN) + \log \frac{k_{red}}{k_d}$$

$$\log \frac{i_c}{i_{max} - i_c} = b \log (SCN) + \log \frac{k_{ox}}{k_d}$$

Nous avons obtenu des droites de pente 1 ; d'où b = b' = 1.

La réaction d'oxydo-réduction est donc vraisemblablement :

$$TiOHSCN^2 + H^+ + e \rightleftharpoons TiSCN^2 + H_2O$$

Nous verrons que l'influence du pH sur le potentiel de demi-vague correspond à cet équilibre.

.../...

D'après l'étude spectrophotométrique des deux complexes thiocyanate, nous savons que dans la plus grande partie du domaine expérimental envisagé ici, ils ne sont pratiquement pas formés. Cependant il est possible d'atteindre le courant limite de diffusion car la vitesse de formation chimique des complexes est supérieure à la vitesse de diffusion des ions libres, lorsque la concentration du thiocyanate dépasse 5.10^{-2} M dans le cas de l'oxydant, et 5.10^{-3} M dans celui du réducteur. Les complexes sont alors immédiatement remplacés à l'électrode par réaction chimique. Il en résulte un appauvrissement des ions libres, compensé par la diffusion de ceux présents au sein de la solution.

3) Influence du pH. Dans le domaine cinétique on n'observe aucune influence du pH sur le courant limite. Les complexes renferment donc les mêmes groupements $TiOH^{3+}$ et Ti^{3+} que les ions simples.

III Calcul des constantes de vitesse de diffusion et de formation des complexes.

1) Constante et coefficient de diffusion. Lorsque les concentrations de Ti(III) et Ti(IV) sont égales, le courant limite de diffusion est le même pour l'oxydant et le féducteur. Les coefficients de diffusion des ions simples Ti^{3+}, $TiOH^{3+}$, sont donc égaux, ceci à la précision des mesures. De plus lorsque la concentration du thiocyanate atteint 2.10^{-1} M, les ions complexes $TiSCN^{2+}$ prenant part à la diffusion ne sont plus négligeables devant les ions simples Ti^{3+} ; or dans ce domaine, le coefficient de diffusion est également le même. Ceci justifie l'approximation que nous avons faite dans le calcul des équations générales des courants limites et du potentiel de demi-vague en confondant les constantes de diffusion, d'une part de l'oxydant et du réducteur, et d'autre part des ions simples et des complexes.

.../...

(Ti(III)) en mole/litre	i_a max A	$kd = \frac{i_a max}{C'_t}$	(Ti(IV)) en mole/litre	i_c max	$\frac{i_c max}{Ct} = kd$
$3,2.10^{-4}$	0,7	2,2	$4,24.10^{-4}$	1	2,4
$1,3.10^{-3}$	2,9	2,22	106.10^{-3}	2,5	2,4
2.10^{-3}	5	2,5	$1,8.10^{-3}$	4,8	2,66
$2,4.10^{-3}$	5,4	2,2	2.10^{-3}	4,75	2,34
$4,9.10^{-3}$	11,8	2,4	$4,24.10^{-3}$	10	2,36

$$k_d = 2,5 \pm 0,5 \text{ A.Moles}^{-1}$$

k_d dépend des caractéristiques d'appareillage il est lié au coefficient de diffusion D par l'équation d'Ikovic.

$$k_d = 607 \; n \; m^{2/3} \; t^{1/6} \; D^{1/2}$$

n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydo-réduction.

m est le débit du mercure en mg/sec.

t est le temps de goutte en seconde.

D le coefficient de diffusion en cm^2/sec.

$$D = 5,6.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6} cm^2 sec^{-1}$$

2) <u>Constantes de vitesse de formation des complexes</u>. Les expressions (27) sont valables dans le domaine où la concentration du thiocyanate est suffisamment faible pour que la vitesse de formation des complexes soit inférieure à la vitesse de diffusion des ions simples ou de même ordre que cette vitesse.

On trouve : $\frac{k_d}{k_{ox}} = 8 \pm 1.10^{-3}$; $\frac{k_d}{k_{red}} \sim 2,5.10^{-4}$

.../...

Cette dernière valeur est très imprécise car le domaine expérimental dans lequel intervient la cinétique du réducteur est très petit.

Les constantes k_{ox} et k_{red} comme la constante kd, dépendent de l'appareil ; différents auteurs (29) (30) (31) (32), ont montré que ces constantes sont liées aux constantes vraies k et k' par les relations :

$$k_{ox} = 5{,}3.10^2 \; nm^{2/3} \; t^{2/3} \; D^{1/2} \; \frac{k}{K_1}^{1/2}$$

$$k_{red} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; \frac{k'}{K_2}^{1/2}$$

Le calcul des constantes vraies effectué à partir de ces formules donne : $k = (6 \pm 2.)10^3 \; sec^{-1} \; mole^{-1}$

$$k' \sim 10^6 \; sec^{-1} \; mole^{-1}$$

<u>Remarque</u> - Influence de la présence de la gélatine sur le courant limite.

Lorsque la concentration du thiocyanate est inférieure à 2.10^{-2}M, l'addition de gélatine aux solutions polarographiées est sans influence sur le courant limite lorsque la proportion reste inférieure ou égale à 8 mg %. Lorsque (SCN) augmente, la gélatine agit différemment sur les vagues anodiques et cathodiques. Sa présence est nécessaire pour obtenir les premières parfaitement développées (conditions optima 8 mg %), par contre les dernières diminuent sous son influence.

IV <u>Etude du potentiel de demi-vague.</u>

1) <u>Influence de la concentration du titane.</u> Le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration du titane. Il n'y a pas d'ions condensés du titane dans la réaction d'oxydo-réduction en milieu chlorhydrique.

.../...

2) Influence du pH. Si l'ion du titane (IV) est plus basique que celui du titane (III), le pH intervient dans le terme d'électrolyse. Si nous polarographions à pH variable une solution donnée de Ti(IV) et thiocyanate nous obtenons une variation de $E_{\frac{1}{2}}$ telle que $\frac{d\,E_{\frac{1}{2}}}{d\,\log(H)} = 0{,}06$ (figure 17).

La réaction d'électrolyse est donc bien :

$$TiOH\,SCN^{2} + H^{+} + e \rightleftharpoons TiSCN^{2} + H_2O$$

3) Influence de la concentration du thiocyanate. La courbe expérimentale $E_{\frac{1}{2}} = f\,(\log\,(SCN))$ (figure 18), confirme l'interprétation des phénomènes et les valeurs des constantes déterminées. Elle est exprimée par l'équation (18) valable lorsque la mise en équilibre des complexes est plus rapide que leur diffusion.

4) Détermination du potentiel normal apparent E'_0 du couple des complexes $TiOHSCN^{2+}$ - $TiSCN^{2}$ et du couple des ions simples $TiOH^{3+}$-Ti^{3+}. Il n'est pas possible d'atteindre directement E'_0 à partir de l'équation (22) puisque la réaction de formation des complexes est pratiquement nulle dans tout le domaine étudié ; elle cesse de l'être dans le domaine des fortes concentrations en thiocyanate mais l'oxydation du mercure rend alors difficile la détermination de $E_{\frac{1}{2}}$.

Lorsque les réactions sont nulles, l'expression du potentiel de demi-vague devient d'après la relation (18) :

$$E_{\frac{1}{2}} = E'_0 + 0{,}06\,\log(H) + 0{,}06\,\log\frac{K_2}{K_1} + 0{,}06\,\log\frac{\frac{k_d}{k_{ox}} + (SCN)}{\frac{k_d}{k_{red}} + (SCN)}$$

Nous avons tracé la courbe $E_{\frac{1}{2}} = f\left\{\log\left(\frac{\frac{k_d}{k_{ox}} + (SCN)}{\frac{k_d}{k_{red}} + (SCN)}\right)\right\}$ .../...

en fonction de (SCN), en utilisant les valeurs calculées pour les constantes k_d, k_{ox}, k_{red}. Dans le domaine de diffusion lorsque les réactions sont nulles, c'est-à-dire pour les concentrations de thiocyanate comprises entre 2.10^{-2}M et 10^{-1}M, le potentiel de demi-vague s'écrit d'après l'équation (23)

$$E_{\frac{1}{2}} = E'_o + 0,06 \log (H^+) + 0,06 \log \frac{K_2}{K_1} .$$

Il est possible de déterminer E'_o si l'on connaît le rapport des constantes K_2/K_1. Nous avons utilisé les valeurs obtenues au cours de l'étude spectrophotométrique des complexes : $K_2 = 0,30$ $K_1 = 0,8$. Dans ces conditions :

$$E'_o = - 0,27 \text{ V} \pm 0,02 \text{ V ECS à pH} = 0 \quad I = 0,5 \quad \theta° = 21°C.$$

L'expression $E'_o + 0,06 \log \frac{K_2}{K_1}$ représente le potentiel normal apparent E''_o du couple des ions simples $TiOH^{3+}/Ti^{3+}$. Nous déterminons ainsi cette donnée qu'il n'est pas possible d'atteindre directement en polarographiant des solutions de titane en milieu non complexant, les réactions chimiques étant lentes dans ce cas.

$$E''_o = - 0,30 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V ECS à pH} = 0 \quad I = 0,5 \quad \theta° = 21°C.$$

<u>Courbe théorique calculée (figure 18)</u>. Une fois toutes les constantes connues, il est possible de tracer la courbe théorique complète : $E_{\frac{1}{2}} = f$ (log(SCN)), au moyen de l'expression :

$$E_{\frac{1}{2}} = E'_o + 0,06 (H) + 0,06 \log \frac{K_2 + (SCN)}{K_1 + (SCN)} + 0,06 \log \frac{(SCN) + \frac{k_d}{k_{ox}}}{(SCN) + \frac{k_d}{k_{red}}}$$

Cette courbe coïncide, à 0,01 volt près, avec la courbe expérimentale, tant que la concentration du thiocyanate est inférieure à 10^{-1}M.

.../...

Nous considérerons dans le paragraphe suivant, ce qui se produit lorsque la concentration du thiocyanate dépasse cette valeur.

V Effet de l'oxydation chimique sur les vagues polarographiques.

On voit sur la figure (18) que les courbes 1 et 2 s'écartent légèrement l'une de l'autre lorsque la concentration du thiocyanate atteint 5.10^{-2}M et que cet écart a tendance à s'accentuer lorsque (SCN) augmente : le potentiel de demi-vague obtenu expérimentalement tx varie plus que ne l'y autorisent les valeurs des constantes K_2 et K_1. Nous avons vérifié que ce phénomène est dû à une oxydation chimique parasite du titane (III) en titane (IV).

On atténue cet effet en dégazant très soigneusement les solutions à polarographier. La courbe 1 correspond aux conditions expérimentales les meilleures, l'écart entre les deux courbes est réduit à 0,01 volt ECS pour $(SCN^-) < 10^{-1}$M.

Pour éliminer l'oxygène dissous, nous avons fait passer le courant d'azote pendant une heure dans la solution à polarographier après avoir préalablement dégazé par ébullition la solution aqueuse de thiocyanate utilisée.

Par contre en présence d'oxydants tels que l'oxygène, le fer (III), les ions perchlorates à concentration élevée, les ions nitrates, les courbes expérimentales obtenues sont très paraboliques. Sur la figure 19, nous avons représenté les courbes $E_{\frac{1}{2}} = f(\log(SCN))$ correspondant à la présence d'oxydants.

VI Influence des ions Cl^- sur les phénomènes électrochimiques.

Supposons maintenant l'existence de complexes chlorures de

.../...

titane (III) et (IV) à côté des ions simples du titane, $TiOH^{3+}$ Ti^{3+}. Voyons dans quelles conditions l'interprétation de nos résultats reste valable.

Lorsque (Cl^-) varie de 0,1 M à 1 M, le potentiel de demi-vague et les intensités limites sont indépendants de la concentration de Cl^-.

Ceci peut s'expliquer de deux manières :

- ou bien dans ce domaine les complexes ne sont pas formés.
- ou bien les deux complexes contiennent le même nombre de Cl^- et leurs constantes de dissociation sont voisines; de plus les complexes thiocyanate actifs à l'électrode se forment à partir des complexes chlorure avec la même vitesse qu'à partir des ions simples $TiOH^{3+}$ et Ti^{3+}.

A l'aide d'équilibre d'extraction par solvant, nous avons montré l'existence du complexe $TiOHCl^{2+}$; sa constante de dissociation K serait voisine de 0,4. Par suite de l'oxydation chimique du titane (III), nous n'avons pas pu utiliser la même méthode pour l'étude du complexe de titane (III). Cependant M. SIGALLA aurait récemment défini par spectrophotométrie le complexe $TiCl^{2+}$ et déterminé sa constante de dissociation K = 0,5. Ces complexes sont donc notablement formés lorsque (Cl^-) 0,5 M et leurs constantes de dissociation seraient voisines. La seconde hypothèse peut donc être retenue (32).

NOTE : Ce travail sur les complexes chlorure du titane (IV) n'a pas été publié.

VII Conclusion.

L'étude polarographique des complexes thiocyanate du titane en milieu chlorhydrique montre que le couple des complexes $TiOHSCN^{2+}/Ti^{3+}$,

agit plus rapidement à l'électrode que le couple des ions simples $TiOH^{3}/Ti^{3+}$, suivant l'équilibre :

$$TiOHSCN^{2} + H^{+} + e \rightleftharpoons TiSCN^{2} + H_2O$$

Ces complexes quoique peu stables, se mettent plus rapidement en équilibre avec les ions simples qu'ils ne diffusent. La vitesse de diffusion de ces ions simples intervient alors dans les mécanismes d'électrolyse.

Si cette diffusion est lente vis-à-vis de la formation chimique des complexes, elle limite le courant ; on obtient une vague de diffusion pure dont l'intensité limite est maximum, et proportionnelle à la concentration du titane total dans la solution. Tout se passe comme si le couple des ions simples était lui-même électroactif. Il est possible d'utiliser ce domaine de diffusion dans un but analytique, pour doser le titane dans une solution inconnue.

Lorsque la vitesse de formation chimique des complexes devient inférieure à la vitesse de diffusion des ions simples, parce que l'on fait décroître la concentration de l'agent complexant, c'est la vitesse des réactions chimiques qui limite le courant. Ce dernier, bien que faible vis-à-vis du courant maximum de diffusion, est supérieur à celui que l'on obtiendrait s'il n'y avait pas réactions chimiques à l'électrode ; il est proportionnel à la concentration du thiocyanate parce que les complexes sont des monothiocyanates.

Le domaine expérimental de cinétique pure commun à l'oxydant et au réducteur est très réduit. Entre ce domaine et le domaine de diffusion pure, les deux phénomènes -diffusion et cinétique- interviennent pour limiter l'électrolyse.

Cette étude nous a permis de calculer quelques constantes.

.../...

1) Le potentiel normal apparent du couple $TiOHSCN^{2+}/TiSCN^{2+}$ et celui du couple $TiOH^{3+}/Ti^{3+}$ $E'_0 = -0,27$ V $\pm$ 0,01 V ECS à pH = 0 $I = 0,5$ $\theta° = 21°C$

$E''_0 = -0,3$ V $\pm$ 0,01 V ECS à pH = 0 $I = 0,5$ $\theta° = 21°C$

2) Le coefficient de diffusion de l'équation d'Ilcovic.

$$D = 5,6.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6} \ cm^2 - sec^{-1}$$

3) Les constantes de vitesse de formation des complexes.

$$k_{TiOHSCN^{2+}} = 6.10^3 \pm 2.10^3 \ litres/sec^{-1}/mole^1$$

$$k_{TiSCN^{2+}} \sim 10^6 \ litres - sec^{-1} - mole^1$$

POLAROGRAPHIE EN MILIEU PERCHLORIQUE.

I Conditions expérimentales. Outre les précautions que nous avons prises pour l'étude en milieu chlorhydrique, nous avons utilisé des solutions perchloriques de titane suffisamment diluées et vieillies pour que les ions libres du titane dans ces solutions soient des ions simples. (Voir le chapitre concernant l'évolution des solutions de titane).

II Etude des phénomènes électrochimiques, à partir des vagues cathodiques. Nous avons effectué dans ce milieu les séries d'expériences analogues à celles effectuées en milieu chlorhydrique et étudié les courbes $i_{l_c} = f(SCN)$, $E_{\frac{1}{2}} = f(SCN)$, $E_{\frac{1}{2}} = f(H)$. Les résultats obtenus sont analogues.

La réaction à l'électrode s'écrit également :

$$TiOHSCN^2 + H^+ + e \rightleftarrows TiSCN^{2+} + H_2O$$

.../...

La valeur du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse calculés à partir de la courbe $i_{l_c} = f(SCN)$ est la même que celle obtenue en milieu chlorhydrique.

$$D = 5.10^{-6} \text{ en } cm^2 \, sec^{-1}.$$

$$k = 6.10^{3+} \pm 2.10^3 \text{ litres } sec^{-1} \, mol^{1}.$$

<u>III Influence de l'oxydation chimique</u>. Il n'est pas possible dans ce milieu d'étudier les vagues anodiques qui se trouvent perturbées. Il y a probablement oxydation chimique de Ti^{3+} par les ions ClO_4^-. La perturbation est d'autant plus accentuée que la concentration des ions ClO_4^- est plus grande. De ce fait, le caractère de réversibilité n'a été vérifié que par l'étude des droites $E = f\left(\log \frac{i_{l_c} - i}{i}\right)$

Comme dans le cas d'un système rapide lorsque un seul électron est échangé, la pente des droites obtenues est 0,06.

L'influence de l'oxydation chimique sur le potentiel de demi-vague cathodique est extrêmement importante. Par contre, on n'observe aucune augmentation du courant limite avec la concentration de l'oxydant comme dans le cas d'une vague catalytique.

Les premiers essais effectués dans ce milieu sans précautions spéciales pour atténuer l'éffet de l'oxygène dissous, aboutissaient à des courbes $E_{\frac{1}{2}} = f(\log (SCN))$, présentant aux fortes concentrations en thiocyanate, une très grande variation du potentiel de demi-vague. Nous avions alors tenté d'expliquer ce phénomène par une loi faisant intervenir la concentration du thiocyanate. Ceci nous conduisait à admettre une équilibre chimique lent pour le complexe thiicyanate de titane (III) dans le seul milieu perchlorique. Cependant après des essais systématiques, nous avons remarqué que cette variation n'était pas reproductible mais dépendait des conditions expérimentales. En particulier la variation du potentiel

.../...

de demi-vague, était plus accentué en milieu perchlorique plus concentré.

Ceci nous a amené à étudier de façon plus poussée l'influence de la présence d'oxydant sur le potentiel de demi-vague. En comparant ces essais à ceux effectués en milieu chlorhydrique, nous avons conclu que la variation du potentiel de demi-vague aux concentrations élevées de thiocyanate était due seulement à l'oxydation chimique.

EVOLUTION DES SOLUTIONS PERCHLORIQUES DE TITANE IV.

Nous avons constaté, au cours des essais spectrophotométriques et polarographiques, que les solutions perchloriques de titane fraichement préparées, ne sont pas dans un état d'équilibre ; absorption dans l'ultraviolet diminue en fonction du temps et leurs courbes de polarisation se déplacent. Au bout de quelques jours un état d'équilibre semble atteint ; les densités optiques et les potentiels de demi-vague deviennent constants.

I Essais spectrophotométriques.

1) Nous avons suivi au spectrophotomètre les variations d'absorption de solutions perchloriques de titane (IV), préparées par dilution d'une solution concentrée (10^{-1}M). La densité limite décroît et tend vers une limite d'autant plus vite atteinte que la concentration du titane est plus faible. (figure 20).

2) L'absorption des solutions fraîchement préparées et concentrées (Ti(IV) $> 3.10^{-3}$M) diminue moins rapidement avec la concentration du titane (IV) que ne l'exige la loi de Beer.

3) Les mêmes variations d'absorption sont obtenues à des acidités différentes. Le pH semble sans influence sur ces variations.

.../...

II Essais polarographiques en présence de thiocyanate.

Dans le cas où les vagues polarographiques sont obtenues à partir de solutions de titane fraîchement préparées,

1) le système n'est plus réversible.

2) par rapport aux résultats obtenus à partir de solutions de titane vieillies, les potentiels de demi-vague sont plus négatifs et les intensités limites sont plus élevées.

3) le potentiel de demi-vague varie en fonction de la concentration du titane (IV).

4) lorsque la concentration du titane est très faible ($<5.10^{-4}$M) les résultats obtenus sont identiques à ceux que l'on observe avec des solutions de titane vieillies et qui ont atteint leur état d'équilibre.

III Hypothèses Ces phénomènes peuvent s'expliquer en supposant l'existence, aux concentrations élevées, d'ions condensés du titane (IV), qui par dilution se décondenseraient au cours du temps pour donner l'ion simple et cela d'autant plus vite que les solutions seraient plus diluées. En milieu très acide, le pH semble sans influence sur la décondensation. Il se peut que la réaction lente soit de la forme :

$$(TiOH^{3+})_n \longrightarrow n\ TiOH^{3+}$$

Du point de vue expérimental, ces observations nous ont amené à laisser vieillir, huit jours au moins, les solutions de titane utilisées, et qui toutes étaient préparées par dilution d'une solution mère très concentrée en titane et très acide. Cette précaution prise, les solutions avaient atteint leur état d'équilibre, et les résultats obtenus étaient alors constants.

.../...

CONCLUSION

L'ensemble de cette étude sur les complexes thiocyanate de titane (III) et (IV), nous a conduit à admettre l'existence, en solution aqueuse, et en milieu très acide ($0,5 < (H) < 2,5$ M) d'un complexe de titane (IV) $TiOHSCN^{2+}$, et d'un complexe de titane (III) $TiSCN^{2+}$, en équilibre avec les ions simples $TiOH^{3+}$ et Ti^{3+} respectivement, et dont les constantes de dissociation sont $K_1 = 0,8$ et $K_2 = 0,33$ à force ionique 1 et à 18°C.

Le complexe $TiOHSCN^{2+}$ est extractible par solvant organique, sous forme de $Ti(SCN)_4$ dans la méthylisobutylcétone, et de $Ti(OH)_x (ClO_4)_y (SCN)^{(3-x-y)+}$, dans l'alcool isoamylique. L'étude des équilibres d'extraction nous a conduit à préciser la constante d'acidité de l'acide thiocyanique dans l'eau, pK = - 0,8 pour I = 2 et 18°C, et à admettre pour l'ion du titane en milieu très acide la forme $TiOH^{3+}$, résultat confirmé au cours de notre travail par polarographie.

A l'électrode à gouttes de mercure, les complexes $TiOHSCN^{2+}/TiSCN^{3+}$, forment un couple électroactif plus que le couple des ions simples $TiOH^{3+}$, Ti^{3+} correspondant, avec lesquels ils sont en équilibre chimique. Nous avons montré que la vitesse maximum que peut prendre la réaction chimique est supérieure à la vitesse maximum avec laquelle peuvent diffuser les complexes. Par ailleurs la réaction chimique étant généralement négligeable (complexes peu stables), les ions simples non complexés diffusent vers l'électrode pour reformer le complexe disparu électrochimiquement. C'est la vitesse de diffusion des ions simples qui limite le courant lorsque la concentration de l'ion complexant est assez élevée pour que la vitesse de réaction chimique soit grande ; au contraire, dans le domaine où la concentration de l'ion complexant est très faible, la réaction chimique est plus lente que la diffusion simple et limite alors le phénomène.

Le potentiel normal apparent du couple $TiOHSCN^{2+}/TiSCN^{2+}$ et celui du couple $TiOH^{3+}/Ti^{3+}$ sont à pH = 0 et force ionique 0,5 à 21°C, respectivement :

.../...

$E'_0 = - 0,27$ V/ECS

$E''_0 = - 0,3$ V/ECS

Les constantes de vitesse de formation des complexes sont :

$K_{TiOHSCN^{2+}} = 6.10^3$ $1/sec^{-1}/Mol^1$

$K_{TiSCN^{2+}} \sim 10^6$ $1/sec^{-1}/mole^1$

et la constante de l'équation d'Ilcovic :

$D = 5,6.10^{-6} \pm 0,5\ 10^{-6}$ $cm^2\ sec^{-1}$.

APPLICATION A LA CHIMIE ANALYTIQUE.

Les résultats peuvent être utilisés :

1°) Dans le domaine de diffusion pure, pour doser le titane (III) ou (IV), les courbes $i_{l\ max}$ étant proportionnelles à la concentration du titane total dans la solution. Le dosage est possible en présence d'éléments étrangers (22).

2°) Dans le domaine cinétique pure, pour doser de faibles quantités de thiocyanate, la valeur du courant limite étant proportionnelle à la concentration du thiocyanate libre dans la solution, cette concentration est pratiquement égale à celle du thiocyanate total, la formation du complexe étant négligeable. Il est donc également possible d'utiliser les vagues cinétiques pour étudier certains complexes thiocyanate. (34).

.../...

BIBLIOGRAPHIE

1) A. ROSEINHEIM et R. COHN Z. Anorg. Chem. 28 (1901) 167.

2) STALHER Ber 28 (1905) 2626

3) G. PATSCHE et W. SCHALLER Z. Anorg. vnd Allg. Bd 235.

4) Y. UZUMAZA, H. OKUNIO, et K. DOI J. Chem. Soc. Japan 62 (1941) 496.

5) W.E. BENT et C.L. FRENCH J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 568.

6) CORPEL Etude de quelques complexes oxygénés - Thèse 1955 non publiée.

7) J. BADOZ-LAMBLING Bull. Soc. Chim. -1950) 1195.

8) J. BJERRUM Det. Kgl Danske Vidensk selsb 21 (1944)1.

9) G. CHARLOT Méthodes d'analyse des réactions en solution.

10) S. TRIBALAT Rhénium et Technetium 1957 p. 75.

11) S. TRIBADAT Ahh. Chim. 12 série 8 (1953) 644.

12) D. DELAFOSSE (non publié).

13) Mel GORMAN, J. CONELL J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2063.
W. OSTWALD J. Prakt Chem. 32 (1885) 305

14) W.M. LATIMER Oxydation Potential Prentra Hall Inc. New York (1938)138.

15) T. SUZUKI, H. HAGISAWA Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 21 (1942) 601.

16) R.L. PECSOK et E.F. MAVERICK J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 359.

17) M. Von STACKELBERG et H. Von FREYHOLD Z. Electrochem 46 (1940) 120.

18) J.J. LINGANE Chem. Revs 29 (1941).

19) G. THANHEISER et G. MAASSEN Mitt. Kaiser Wilhellm. Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 19 (1937) 27.

20) M. VORISKIVA Collection Czechoslov. Chem. Communs 11 (1939) 588.

21) R. GAUGUIN, J. BADOZ-LAMBLING Anal. Chem. Acta 8 (1953) 471.

22) S. TRIBALAT, D. DELAFOSSE Congresso International de quimica pura e applicada III 58.

23) S. TRIBALAT, D. DELAFOSSE Anal. Chem. Acta 19 (1958) 74.

24) R. GAUGUIN, G. CHARLOT, J. COURSIER Anal. Chem; Acta 7 (1952) 172.

25) R. TAMAMUSHI, N. TANAKA Bull. Chem. Soc. Japan 23 (1950) 110.

.../...

(26) R. STRUBL Collection Czechoslov. Chem. Communs 10 (1938) 475

27) KALOUSEK Collection Czechoslov. Chem. Communs 11 (1939) 592.

28) ZELTER Collection Czechoslov. Chem. Communs 4 (1932) 319.

29) C. ESIN Acta Physicochim. U.R.S.S. 13 (1940) 429.

30) K. WIESNER Z. Elektrochem. 49 (1943) 164.

31) R. BRDICKA Chem. listy 40 (1946) 232.

32) J. KOUTECKY et R. BRDICKA Collection Czechoslov Chem. Communs 12 (1947) 138, 337.

33) P. DELAHAY et I.J. ADAMS J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1437.

34) SIGALLA (non publié).

35) S. TRIBALLAT en collaboration avec D.DELAFOSSE, C. PIOLET et C.ZELLER (à paraître).

TABLES DES MATIERES

		Pages
Introduction	. . . . .	2
PREMIERE PARTIE	: Etude spectrophotométrique des complexes thiocyanate de titane (IV) et de titane (III). Extraction des solutions aqueuses de ces complexes	4
Chapitre I	: Etude spectrophotométrique des complexes de titane (IV) en solution aqueuse	4
	1) Conditions expérimentales	4
	2) Généralités	5
	3) Absorption du titane (IV) et du thiocyanate en milieu perchlorique	7
	4) Etude du cpmplexe	8
	5) Conclusions	15
Chapitre II	: Extraction des solutions aqueuses de titane (IV) et thiocyanate	16
	A) Par la Méthylisobutylcétone	
	1) Extraction des acides perchloriques et thiocyaniques	18
	2) Extraction de l'acide thiocyanique aux acidités supérieures à 1 M	19
	3) Extraction de Ti (IV) en milieu perchlorique	21
	4) Extraction du complexe	24
	5) Conclusions	27
	B) Par l'alcool Isoamylique	
	1) Extraction des réactifs	29
	2) Extraction du complexe	29
	3) Détermination de la constante de dissociation dans le solvant	31
	4) Conclusions	32
Chapitre III	: Etude spectrophotométrique des complexes de titane (III).	33
DEUXIEME PARTIE	: Etude polarographique des complexes thiocyanate de titane (IV) et de titane (III).	36
Introduction	. . . . .	36

Pages

Chapitre I : Partie théorique cas général 39

1) Etablissement de l'équation générale . . . 39
2) Expression des courants limites 42
3) Expression du potentiel de demi-vague . . 43

Chapitre II : Partie théorique cas particuliers 45

1) La mise en équilibre chimique du complexe est plus rapide que sa propre diffusion . 45
2) La mise en équilibre chimique du complexe est lente devant sa propre diffusion . . 49

Chapitre III : Etude expérimentale.

A) Polarographie en milieu chlorhydrique

1) Conditions expérimentales 51
2) Etude des courants limites 52
3) Calcul des constantes de vitesse de diffusion et de formation des complexes 54
4) Etude du potentiel de demi-vague 56
5) Effet de l'oxydation chimique sur les vagues polarographiques 59
6) Influence des ions chlorures sur les phénomènes électrochimiques 59
7) Conclusions 60

B) Polarographie en milieu perchlorique

Evolution des solutions perchloriques de titane (IV) 64

CONCLUSIONS GENERALES 66

BIBLIOGRAPHIE 68

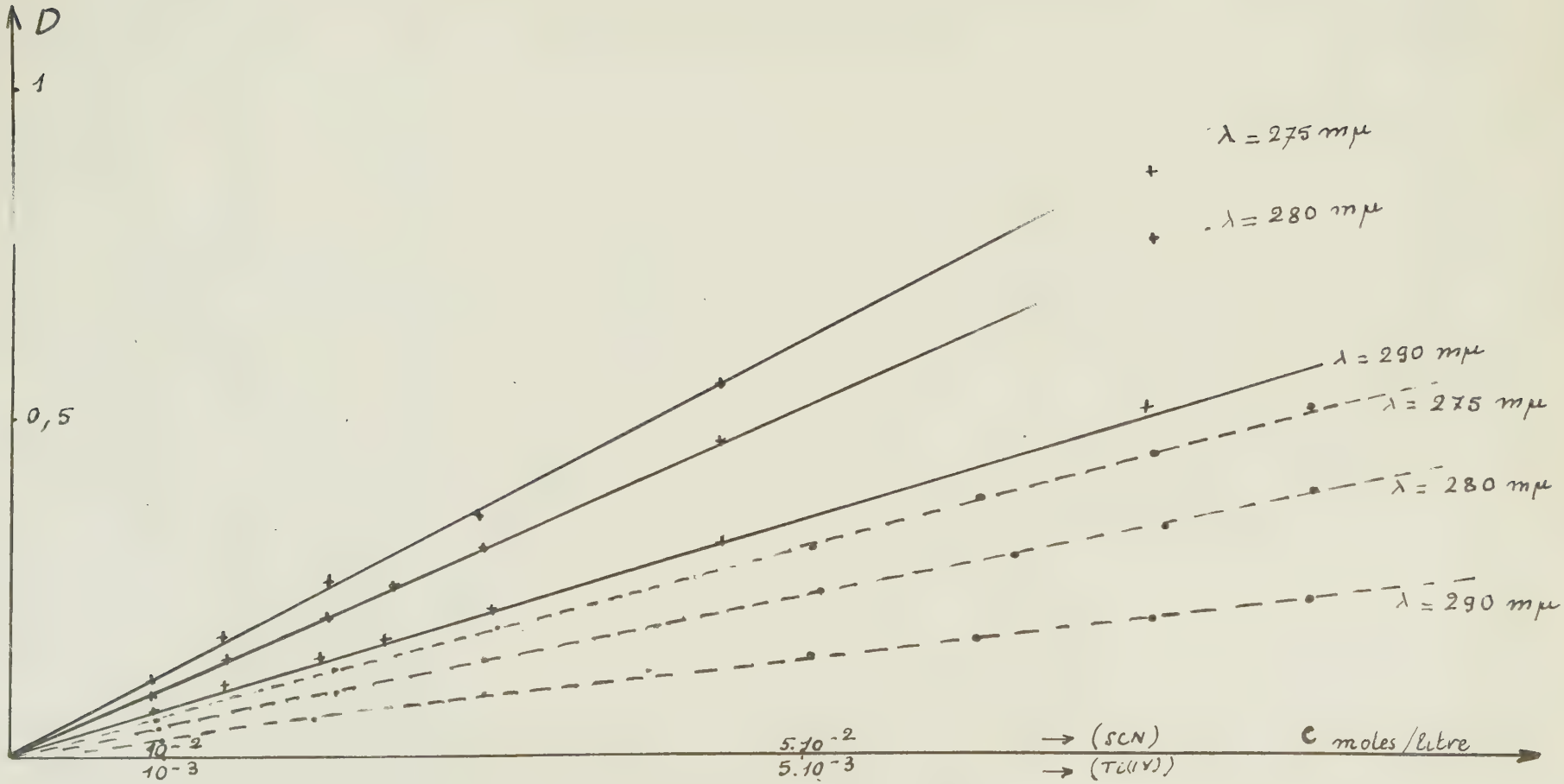


Figure 1 Variation de la densité optique en fonction de la concentration du titane (IV) (courbes en traits pleins) de 10^{-3} à 10^{-2} et de la concentration du thiocyanate (courbes en pointillé) de 10^{-2} à 10^{-1}. Milieu acide perchlorique 1 mole/litre

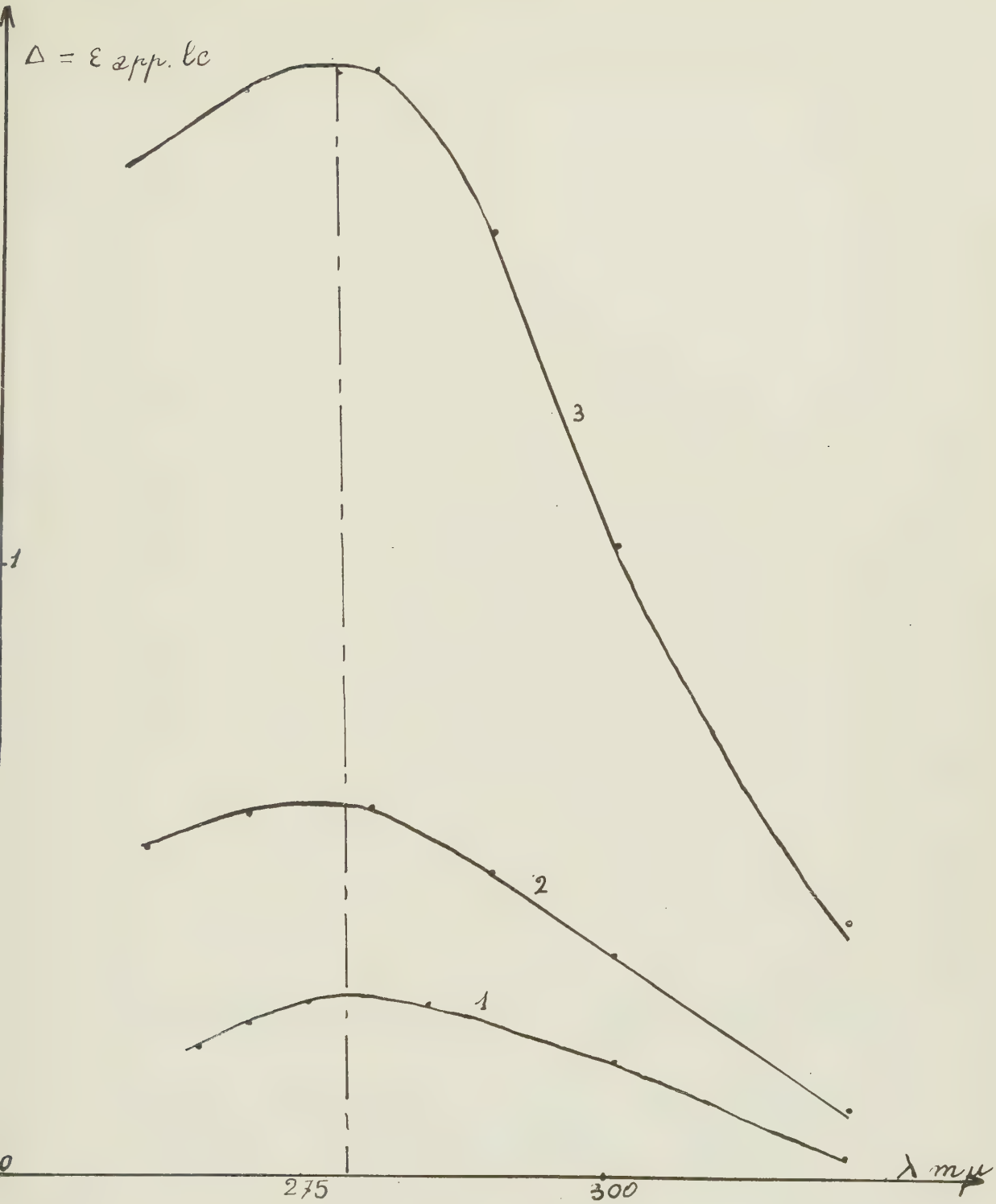


Figure 2 Courbes $\Delta = f(\lambda)$ $(Ti\,(IV)) = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ M
milieu perchlorique 1 M. (1) (SCN) $3 \cdot 10^{-2}$ M (2) (SCN) $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ M
(3) (SCN) $2 \cdot 10^{-1}$ M.

$\varepsilon_{app} = \varepsilon_{complexe} - a\,\varepsilon_{Ti(IV)} - b\,\varepsilon_{(SCN)}$.

l épaisseur de la cuve en centimètre

c concentration du complexe

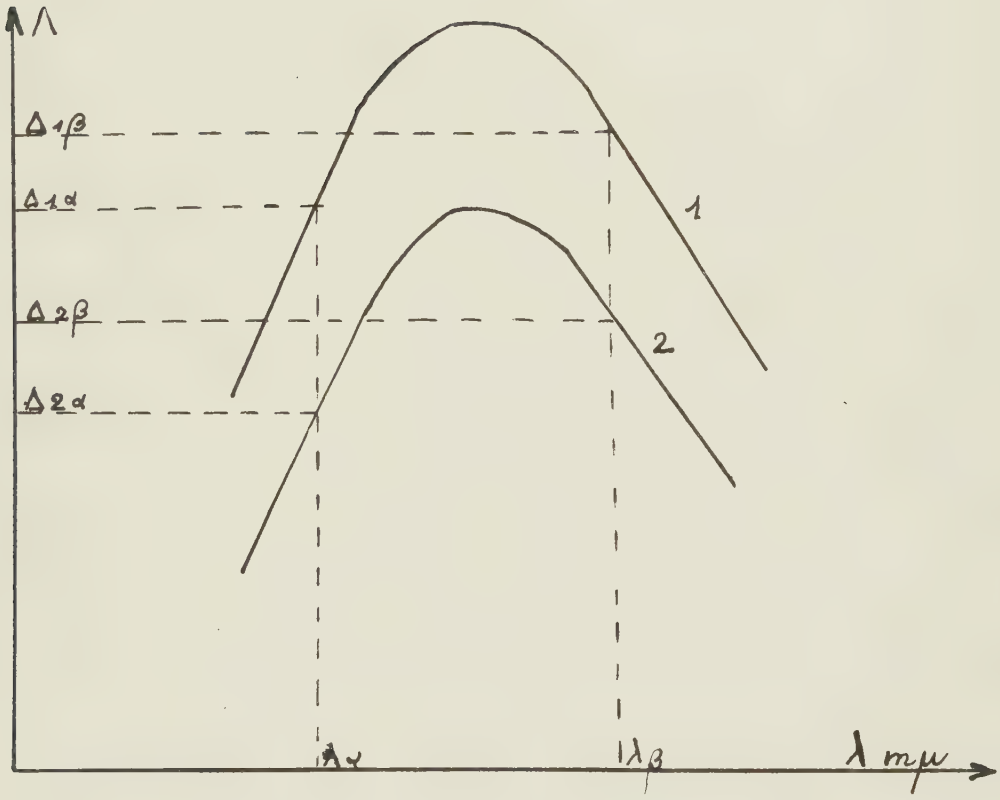


Figure 3 Courbes $\Delta = f(\lambda)$ affinité

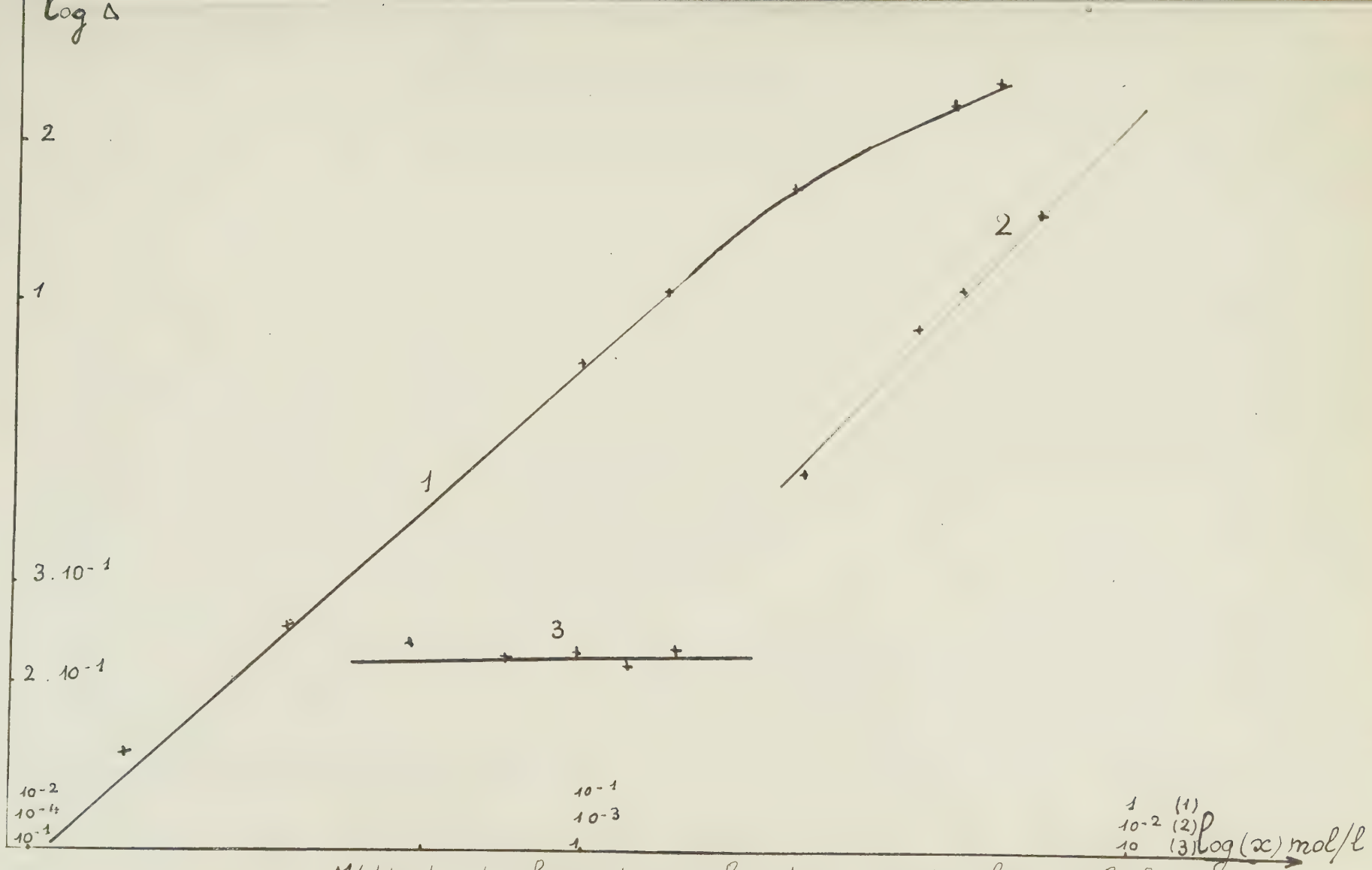


Figure 4

Méthode des logarithmes limites Courbes $\log \Delta = f(\log(x))$

courbe 1 $x = (SCN)$ $(Ti(IV)) = 1{,}20.10^{-3}M$. $(HClO_4) = 1^0M$

courbe 2 $x = (Ti(IV))$ $(SCN) = 3.10^{-3}M$. $(HClO_4) = 1M$

courbe 3 $x = (H)$ $(SCN) = 1{,}5.10^{-1}M$. $(Ti(IV)) = 2{,}6.10^{-4}$

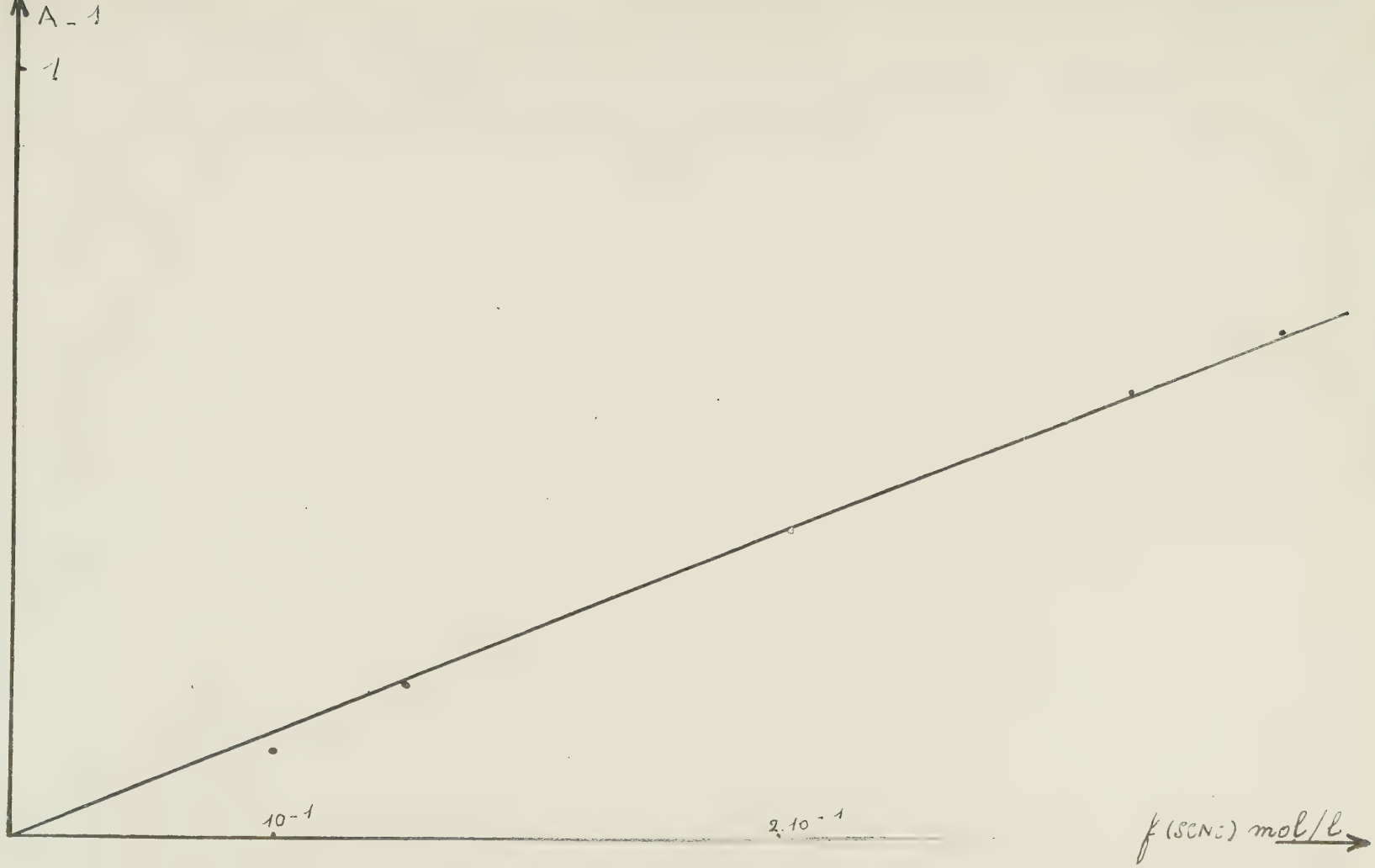
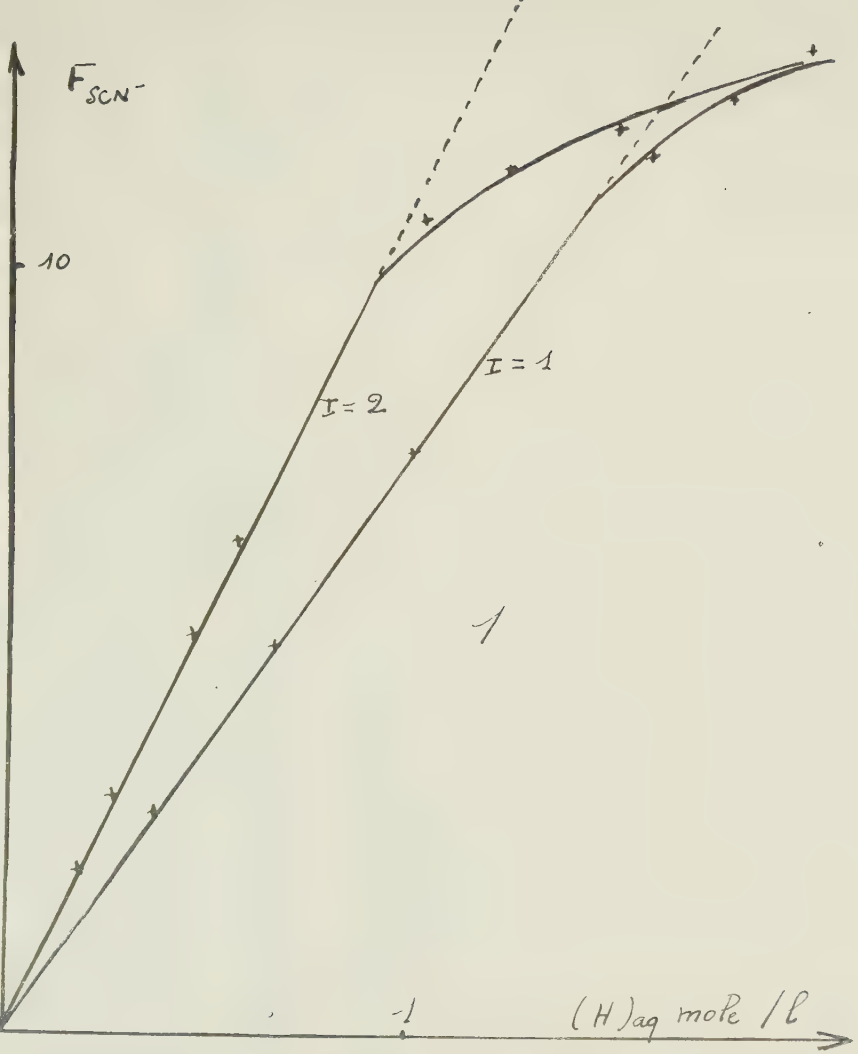


Figure 5 Détermination de K Courbe (A - 1) = f (SCN-)



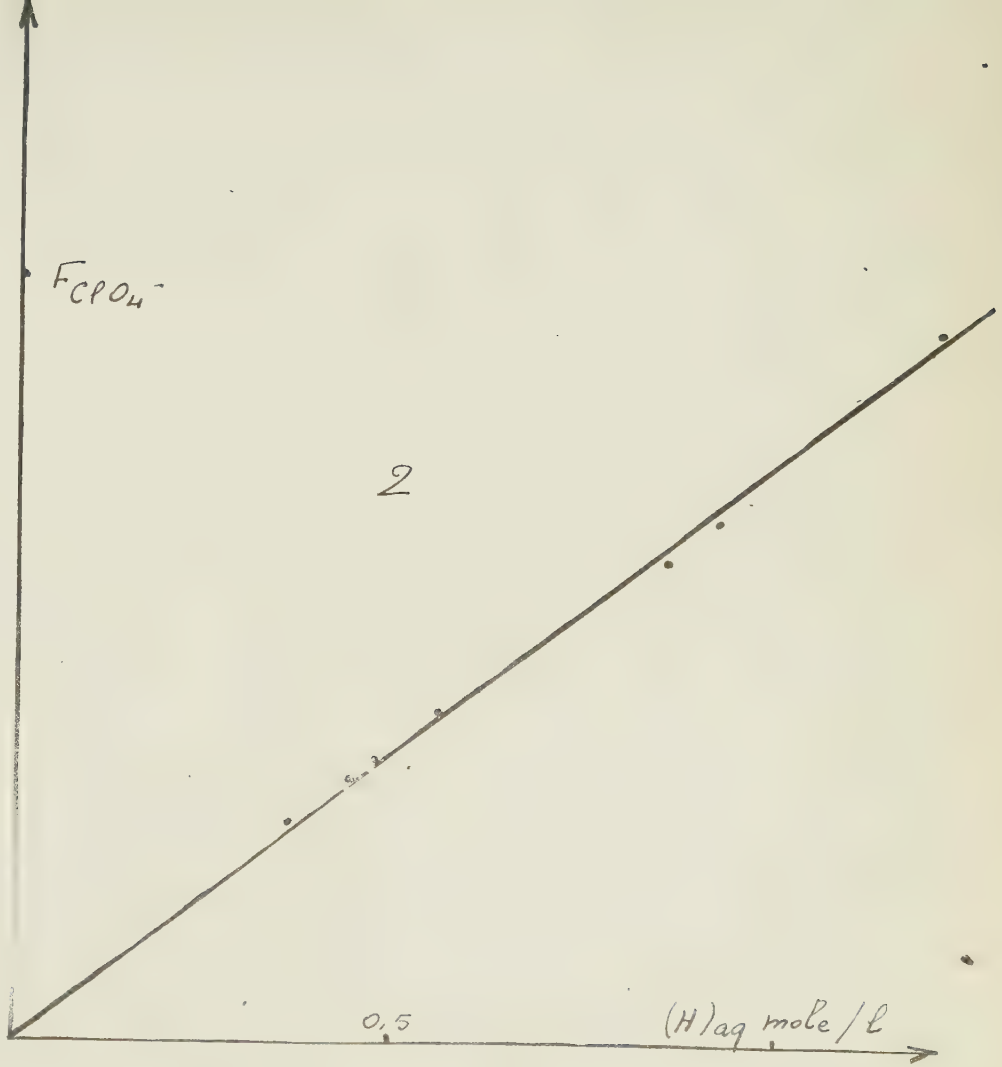


Figure 6 1. Extraction de l'acide thiocyanique par la methylisobutylcetone
2. Extraction de l'acide perchlorique par la méthylisobutylcetone.

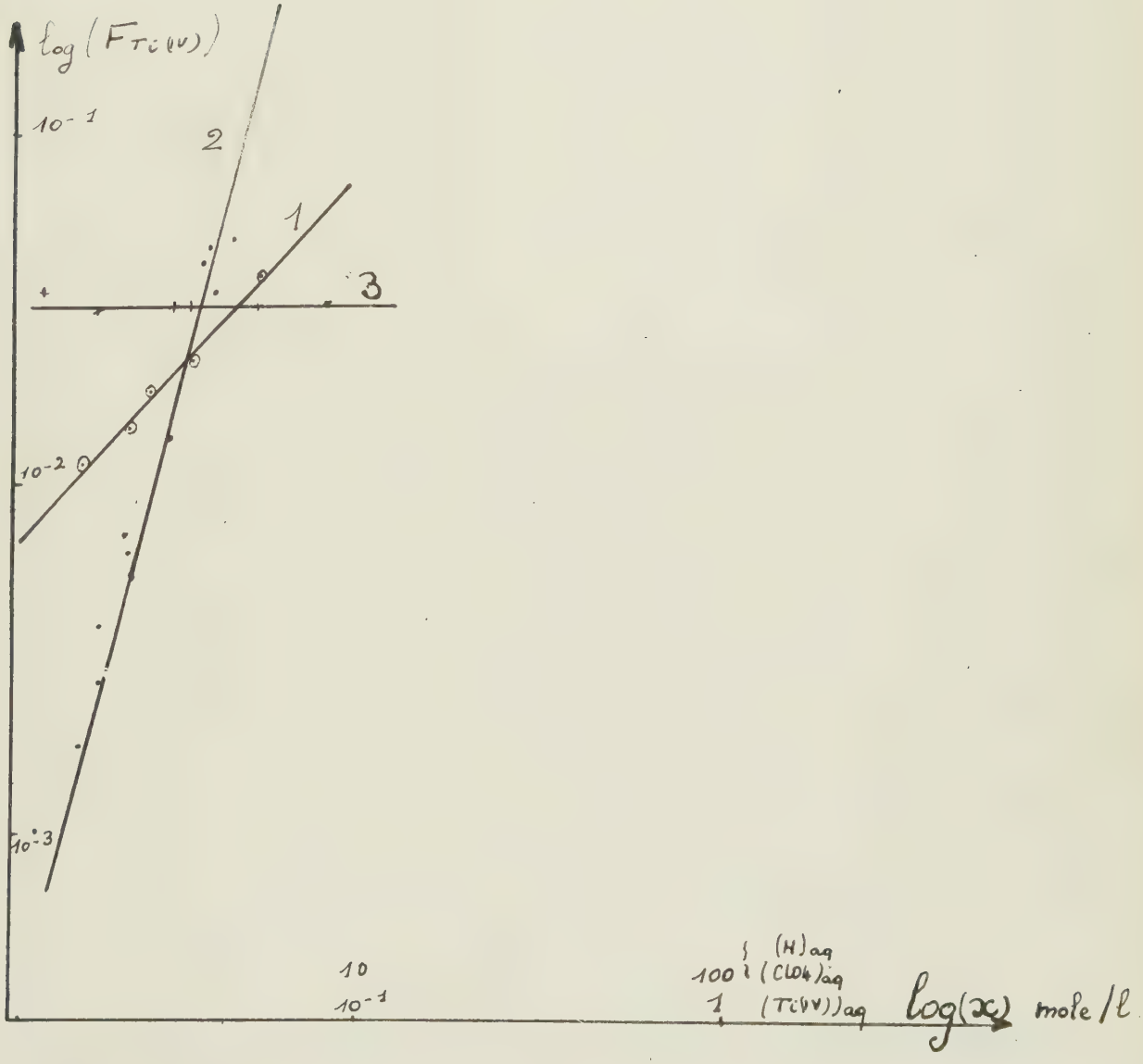


Figure 7 Extraction du perchlorate de titane(IV) par la méthylisobutylcetone

courbe 1 $(ClO_4)_{aq} = 2M.(Ti(IV))_{aq} = 1,5.10^{-2}M.(H)_{aq}$ ↗

courbe 2 $(H)_{aq} = 1,2M.(Ti(IV))_{aq} = 3,05.10^{-2}M.(ClO_4)$ ↗

courbe 3 $(H)_{aq} = 2,7M.(ClO_4)_{aq} = 2,7M.(Ti(IV))$ ↗

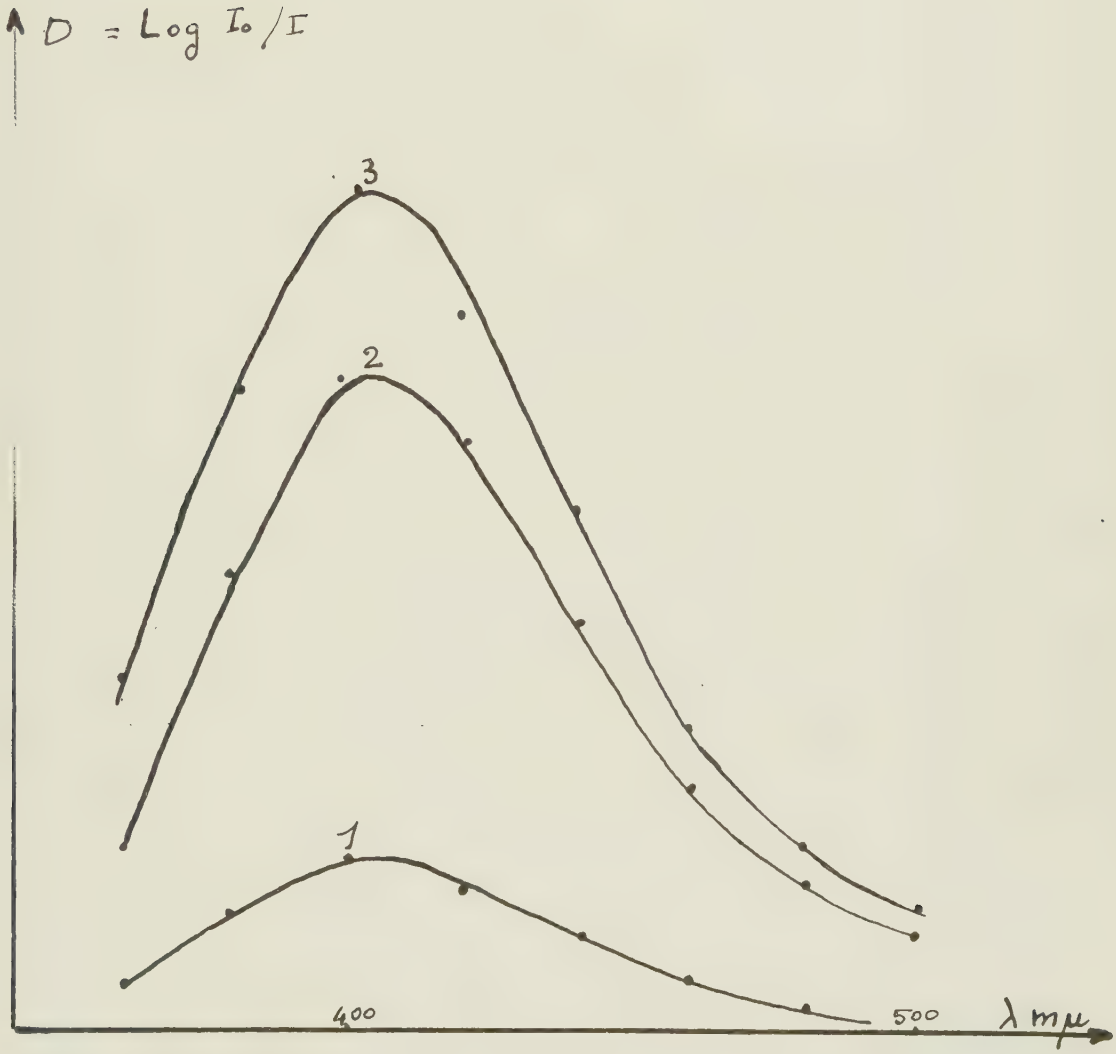


Figure 8 Complexe thiocyanate du titane (IV) dans la méthylisobutylcétone $D = f(\lambda)$ (1) $(Ti(IV))_s = 5\,10^{-4}$ M. $(HSCN)_s = 0{,}31$ M
(2) $(Ti(IV))_s = 5.10^{-4}$ M. $(HSCN)_s = 0{,}5$ M
(3) $(Ti(IV))_s = 5.10^{-4}$ M. $(HSCN)_s = 0{,}55$ M

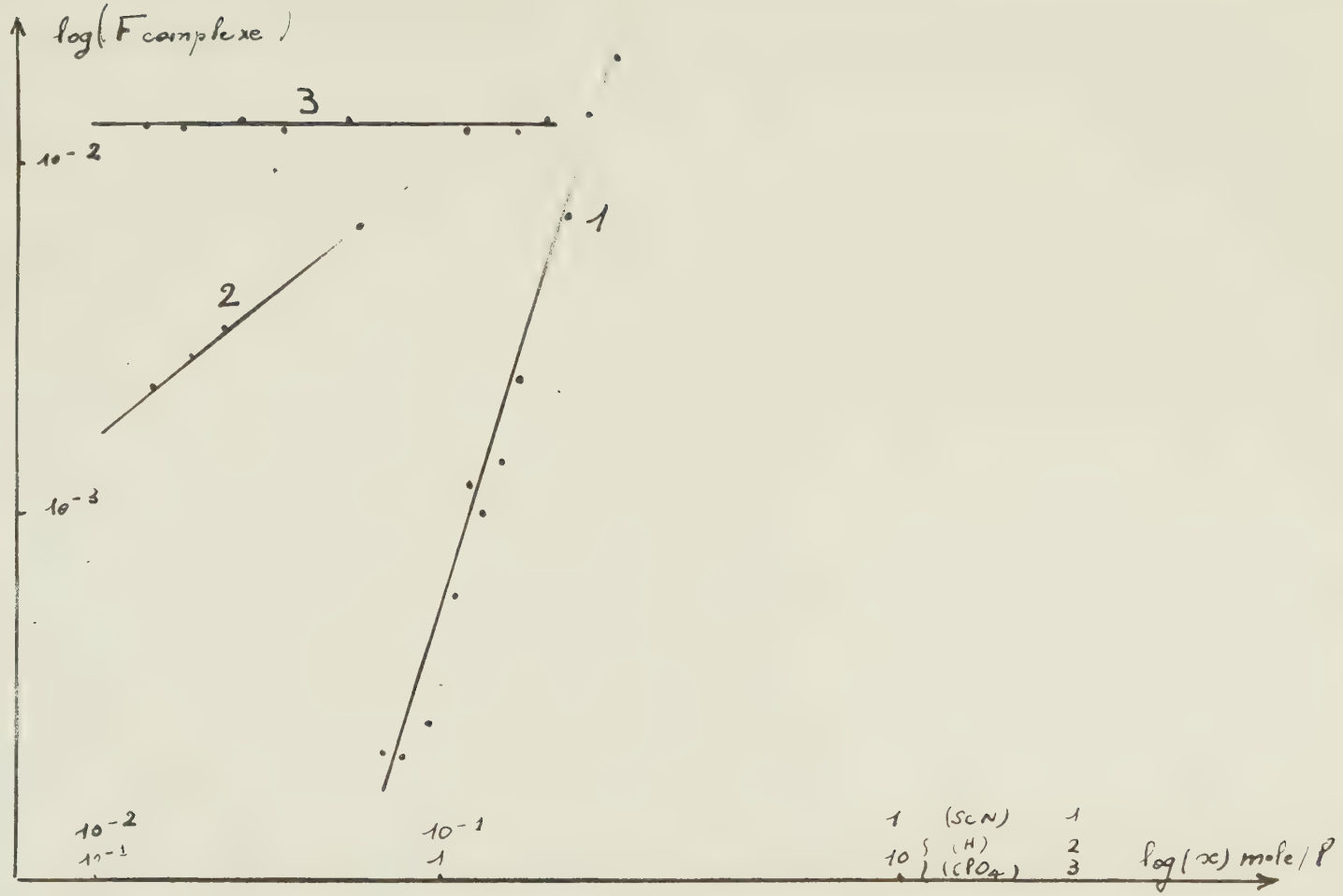


Figure 9 Courbes d'extraction du complexe trioxyanate de titane(IV) par la méthylisobutylcetone

1. $(Ti(IV))aq = 4,4 . 10^{-3} M$. $(H)aq = 0,55 M$. $(ClO_4)aq = 1 M$. $x = (SCN)aq$
2. $(Ti(IV))aq = 5 . 10^{-3} M$. $(SCN)aq = 1,5 . 10^{-1} M$. $(ClO_4)aq = 1 M$. $x = (H)aq$
3. $(Ti(IV))aq = 6,5 . 10^{-3} M$. $(H)aq = 0,4 M$. $(SCN)aq = 0,2 M$. $x = (ClO_4)aq$

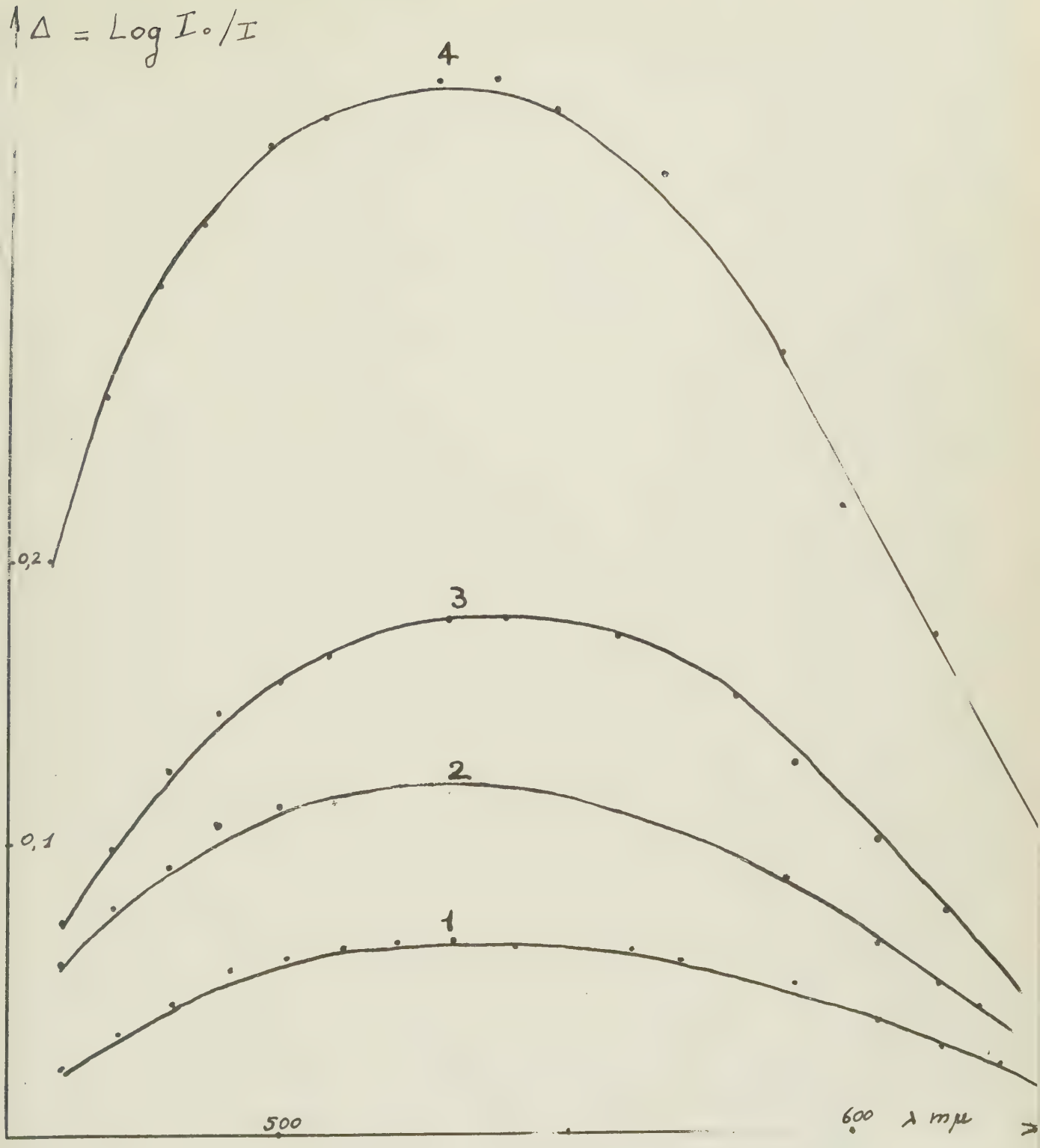


Figure 10 Courbes $\Delta = f(\lambda)$ $(Ti(IV)) = 4,5 . 10^{-3}$ M. $(HClO_4) = 0,5$ M

1 (SCN) = $1,5 . 10^{-2}$ M

2 . (SCN) = $3 . 10^{-2}$ M

3 . (SCN) = $6 . 10^{-2}$ M.

4 . (SCN) = $1,2 \; 10^{-1}$ M.

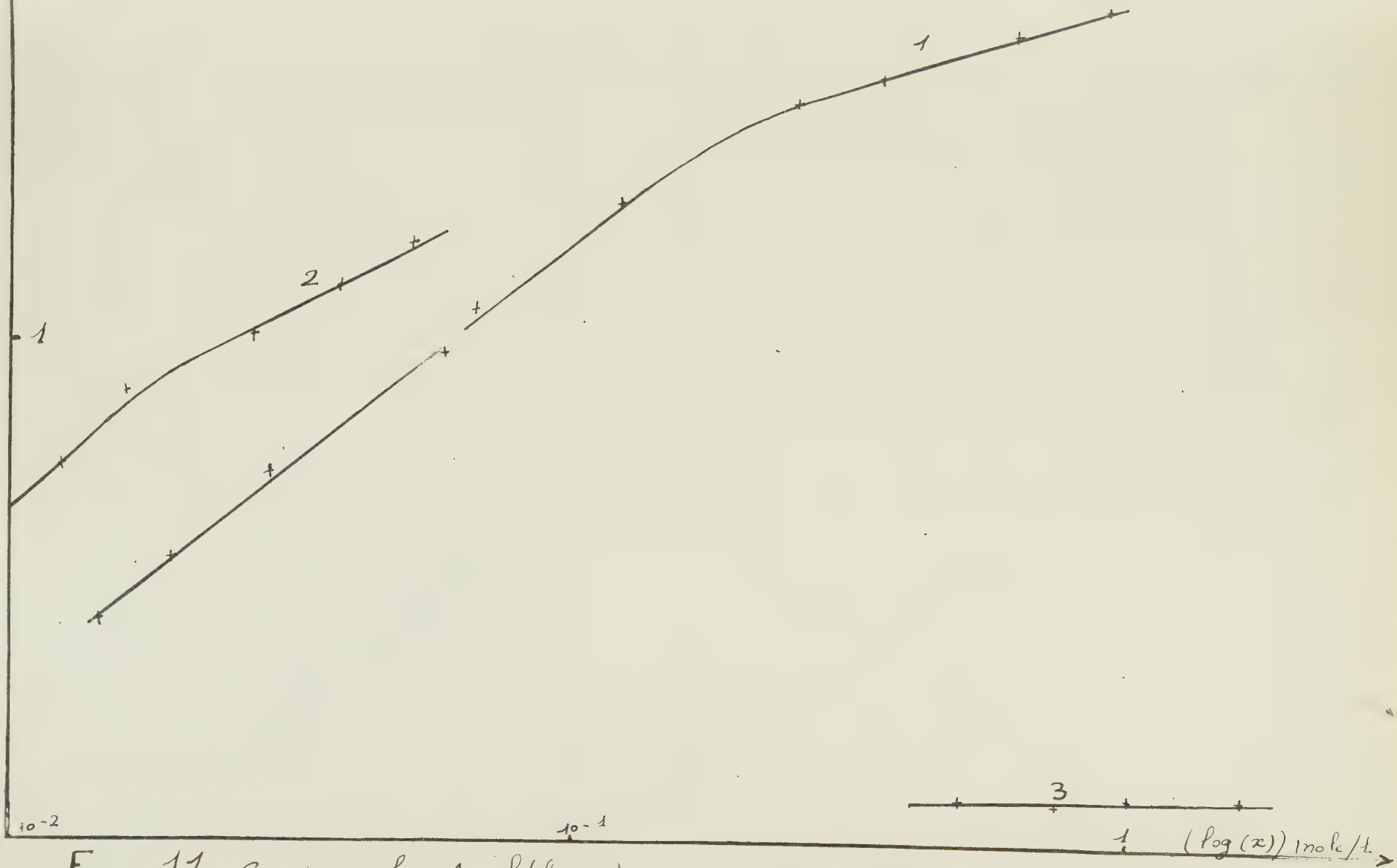


Figure 11 Courbes $\log \Delta = f(\log(x))$

courbe 1. $x = (SCN) \cdot (Ti(III)) = 4{,}5 \cdot 10^{-3} M$ $HClO_4 = 0{,}5$ M.

courbe 2. $x = (Ti(III)) \cdot (SCN) = 9 \cdot 10^{-3} M$ $HClO_4 = 0{,}5$ M

courbe 3. $x = (H) \cdot (SCN) = 0{,}18$ M $(Ti(III)) = 5{,}3 \cdot 10^{-2}$ M.

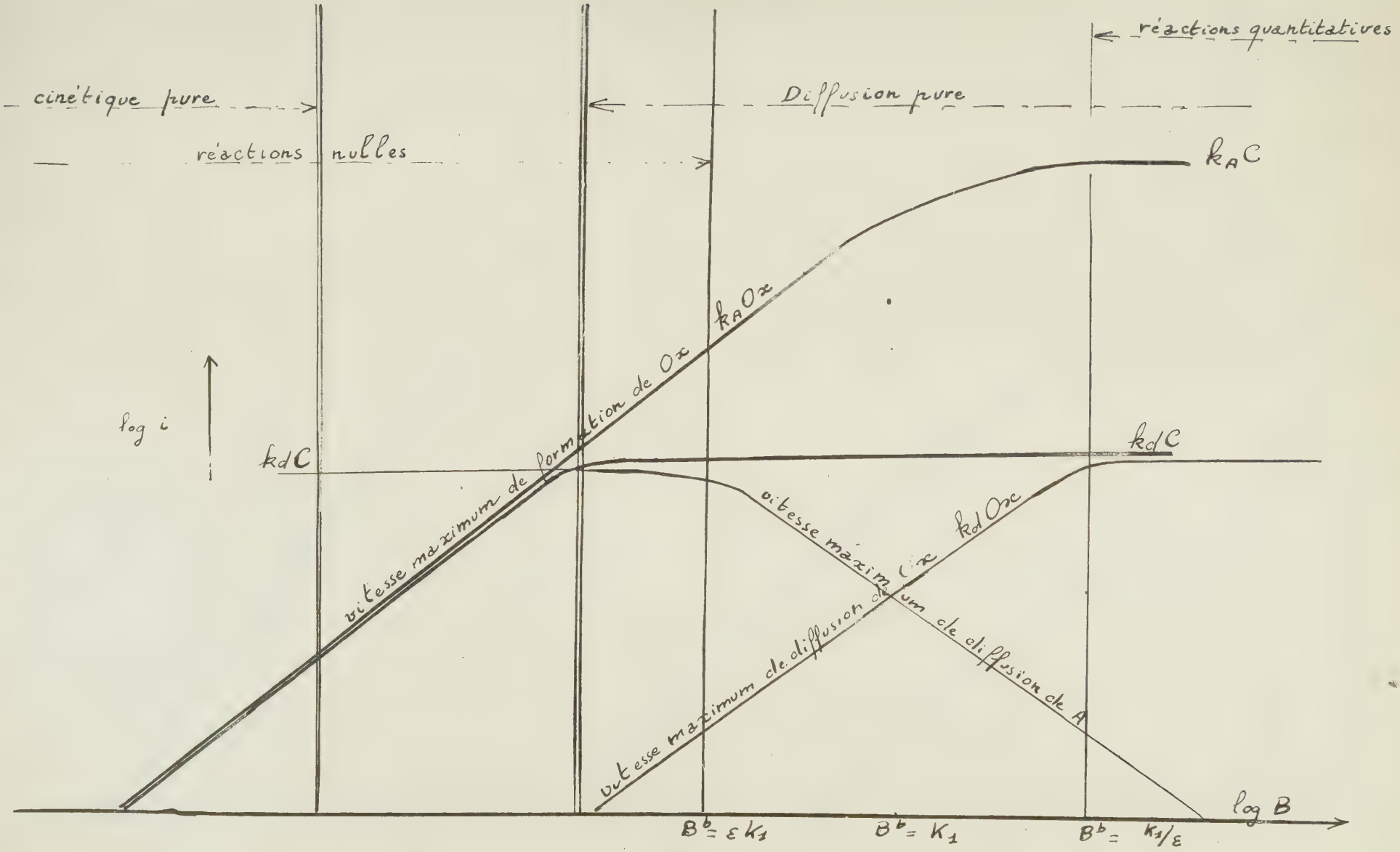


Figure 12 Variation de l'intensité limite en fonction de la concentration de l'agent complexant $k_A \gg k_d$

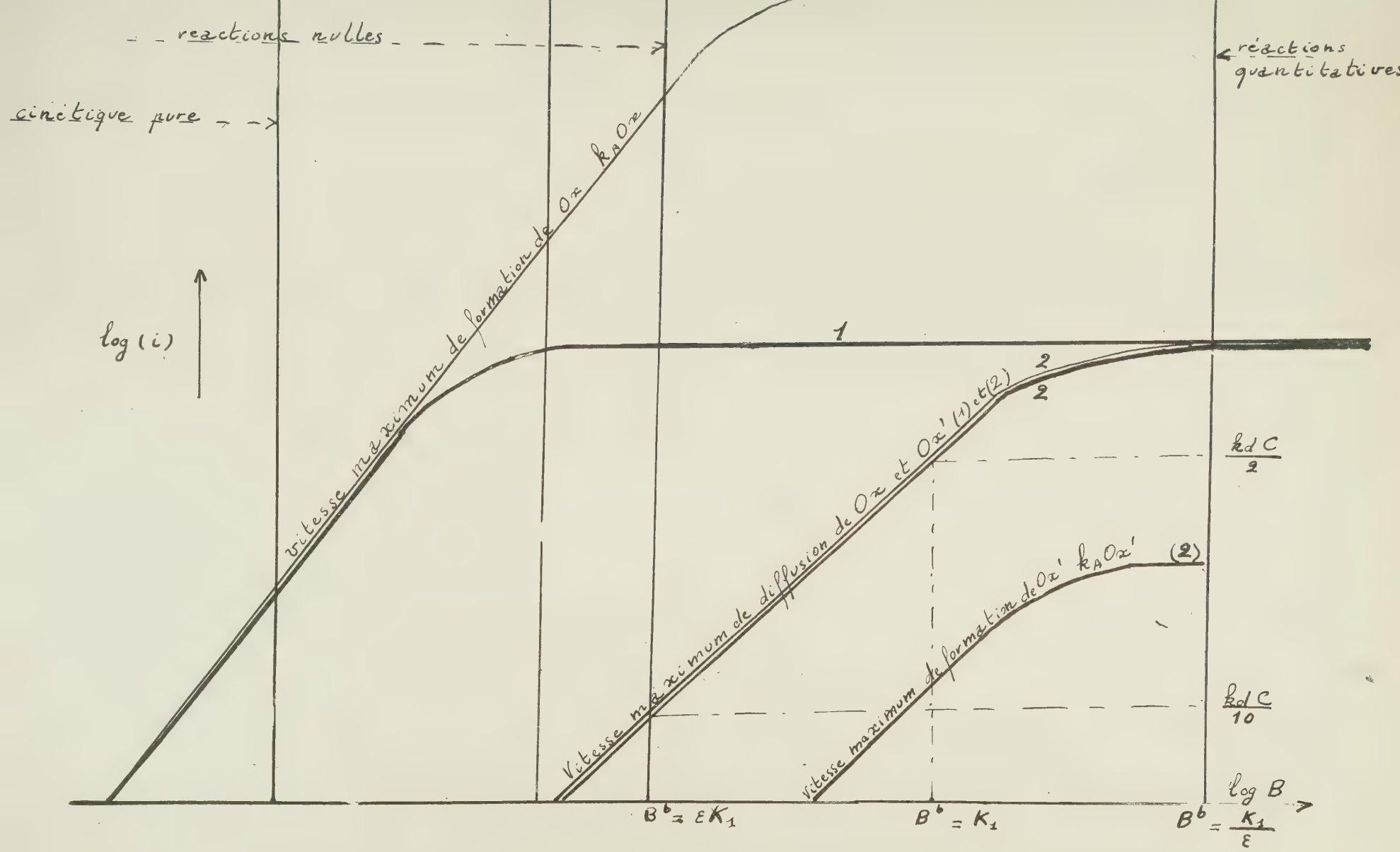


Figure 13 Courbes comparatives de deux couples d'ions complexes électroactifs On a posé $\varepsilon = 1/10$

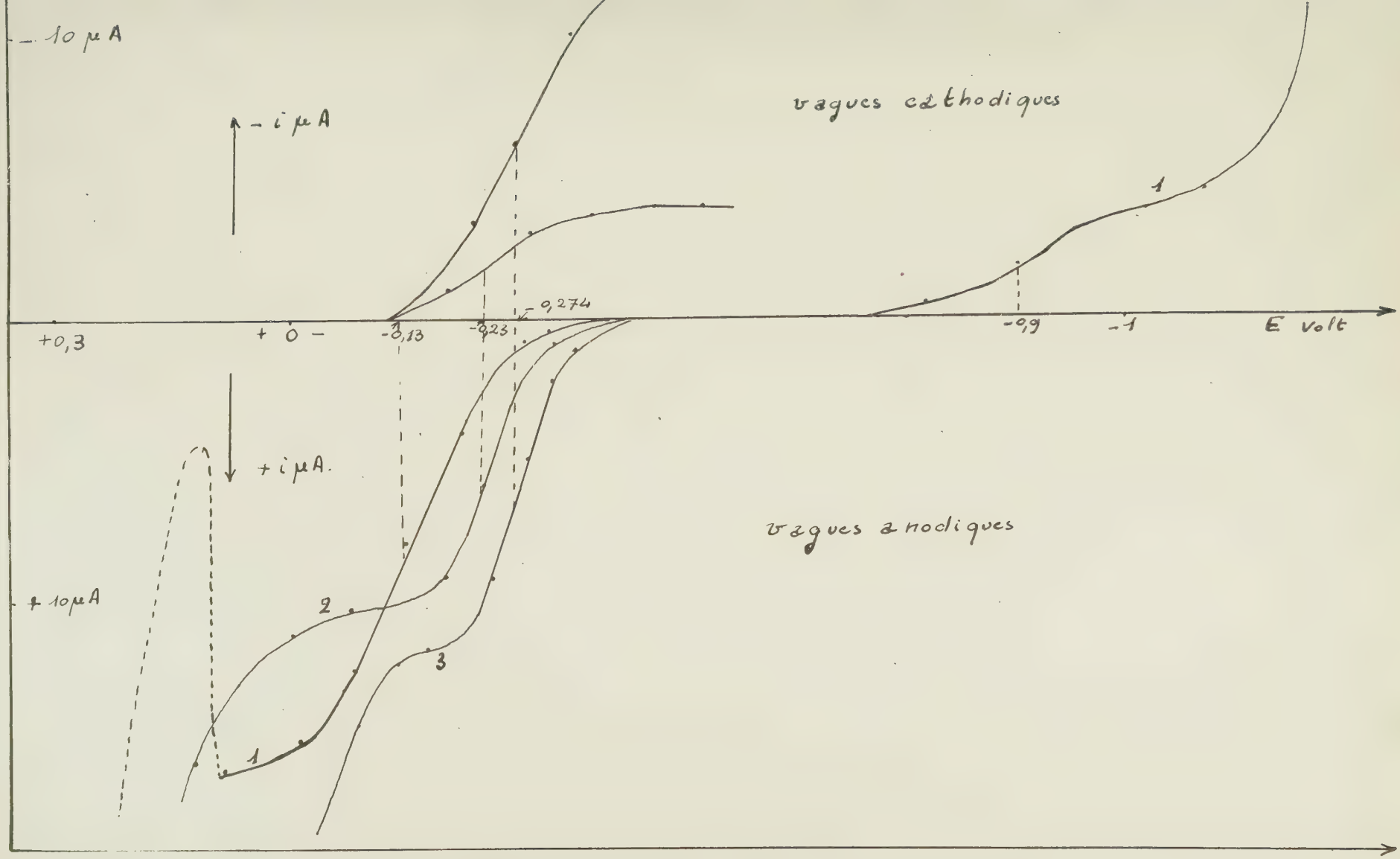


Figure 14 Influence de SCN^- sur le couple Ti^{4+} / Ti^{3+}

courbes 1 couple Ti^{4+}/Ti^{3+} en milieu HCl 0,5 M

courbes 2 couple $TiOHSCN^{2+}/TiSCN^{2+}$ domaine diffusion cinétique .- Courbes 3 domaine de diff

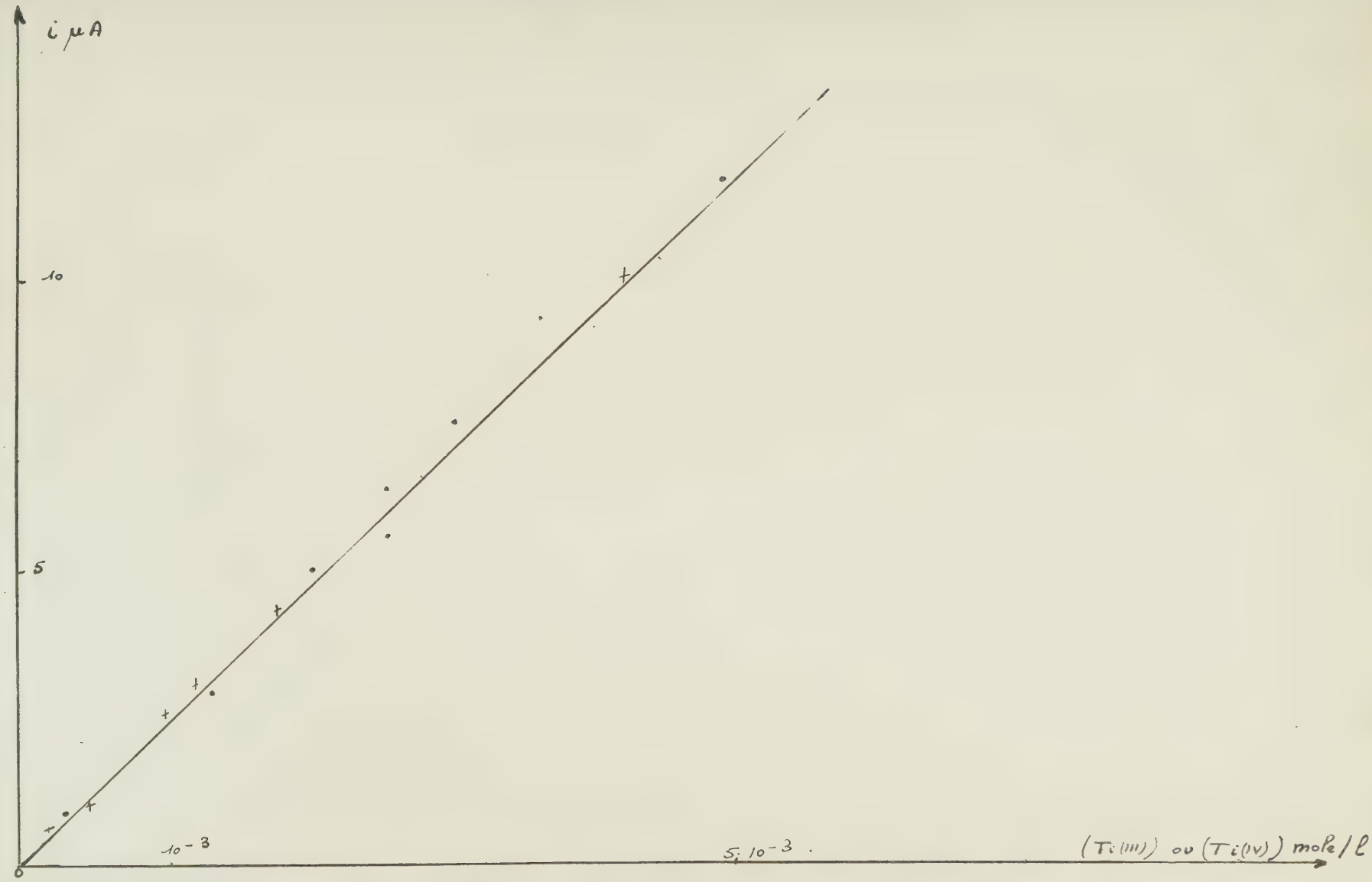


Figure 15 Variation de l'intensité limite (en valeur absolue) en fonction de la concentration du titane (III)(•) ou du titane (IV) (+)

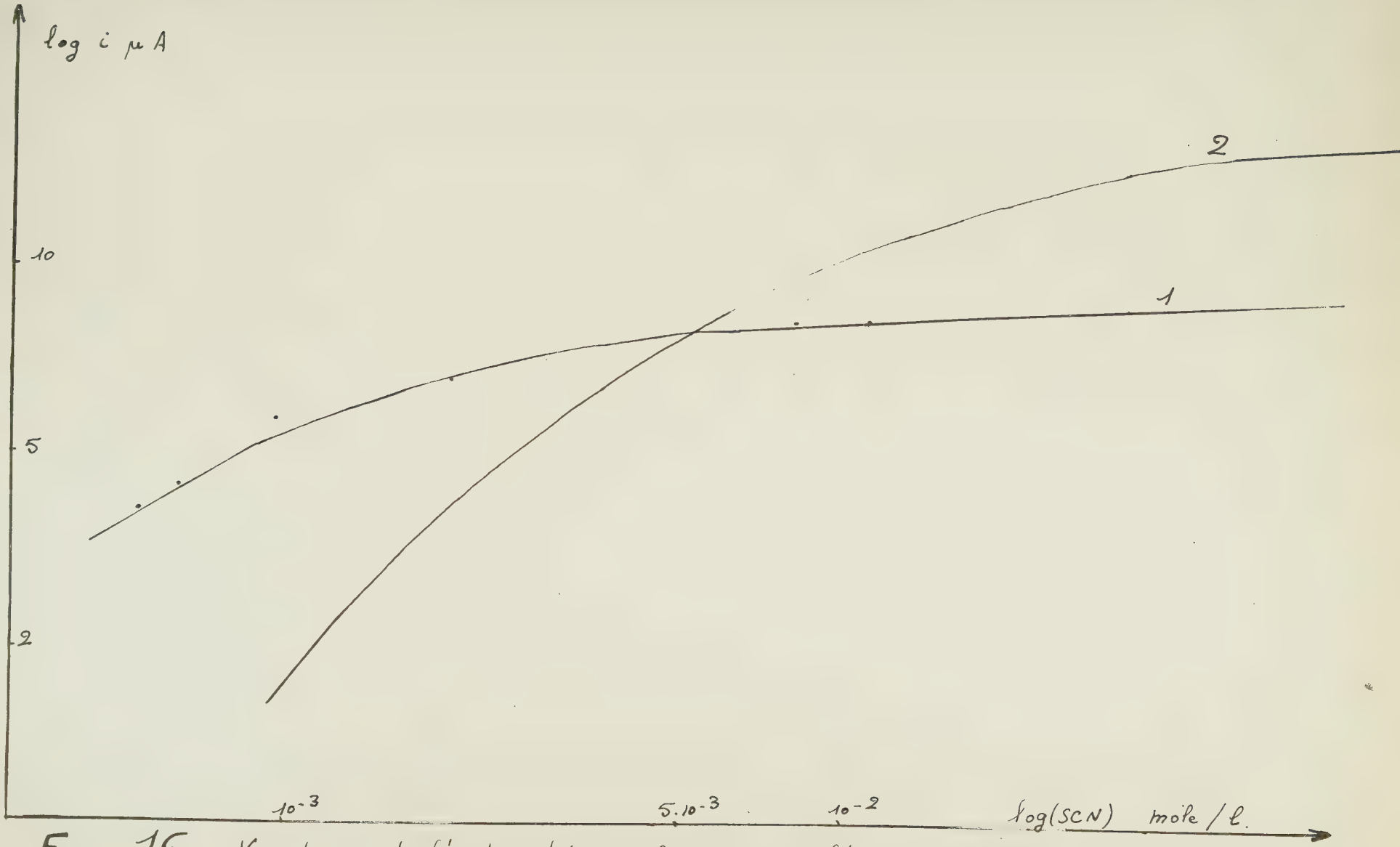


Figure 16 Variation de l'intensité en fonction de l'agent complexant
courbe 1. intensités anodiques (Ti(III)) = 3,2 . 10^{-3} M. HCl = 0,5 M
courbe 2. intensités cathodiques (Ti(IV)) = 5,0 . 10^{-3} M. HCl = 0,5 M.

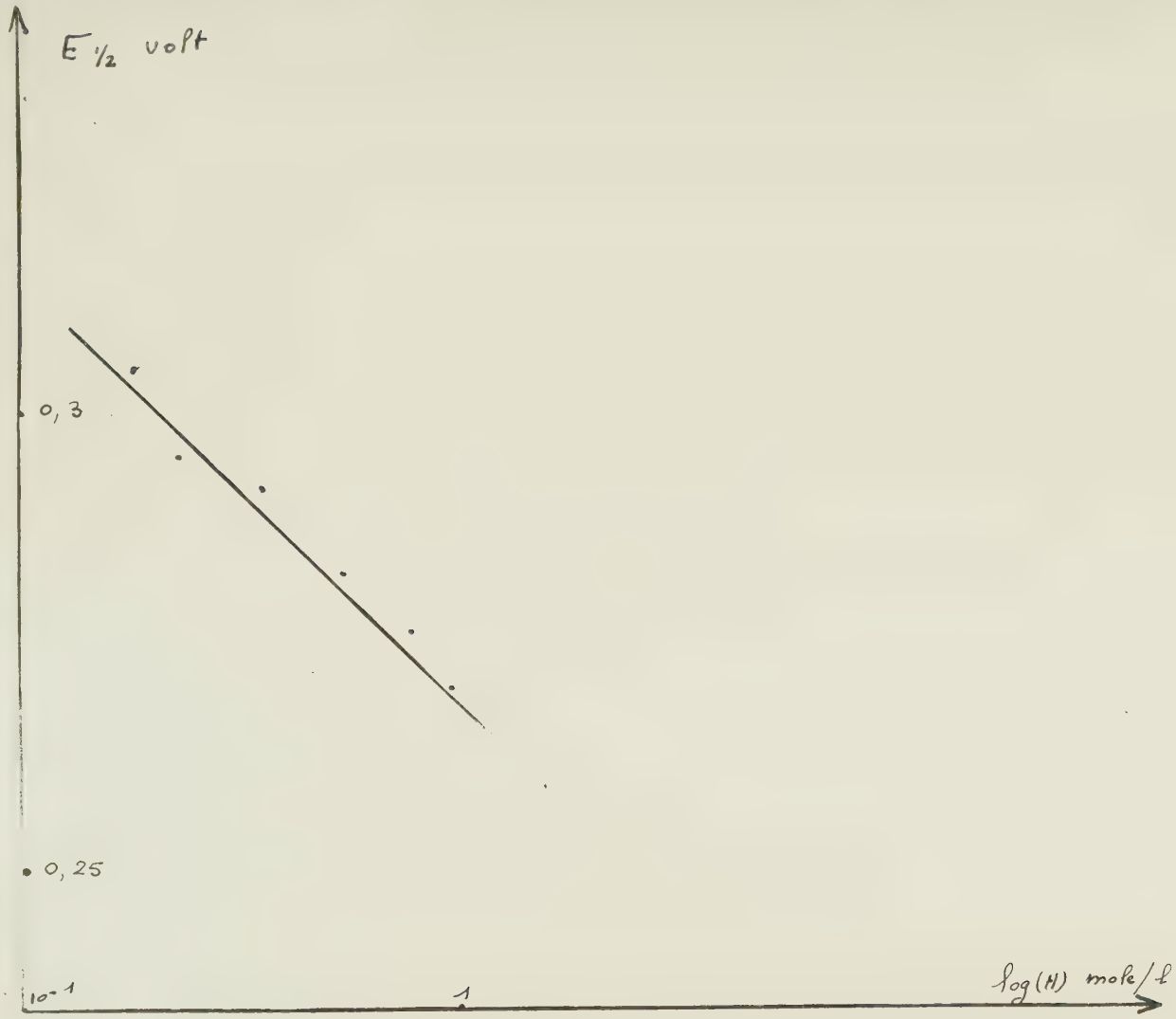


Figure 17 courbe $E_{1/2} = f(\log(H))$ $(Ti(IV)) = 3,3.\ 10^{-3}M$; $(oCN) = 3,3.10^{-3}M$

$$\rho = \frac{d\,E_{1/2}}{d\,(\log(H))} = 0,06$$

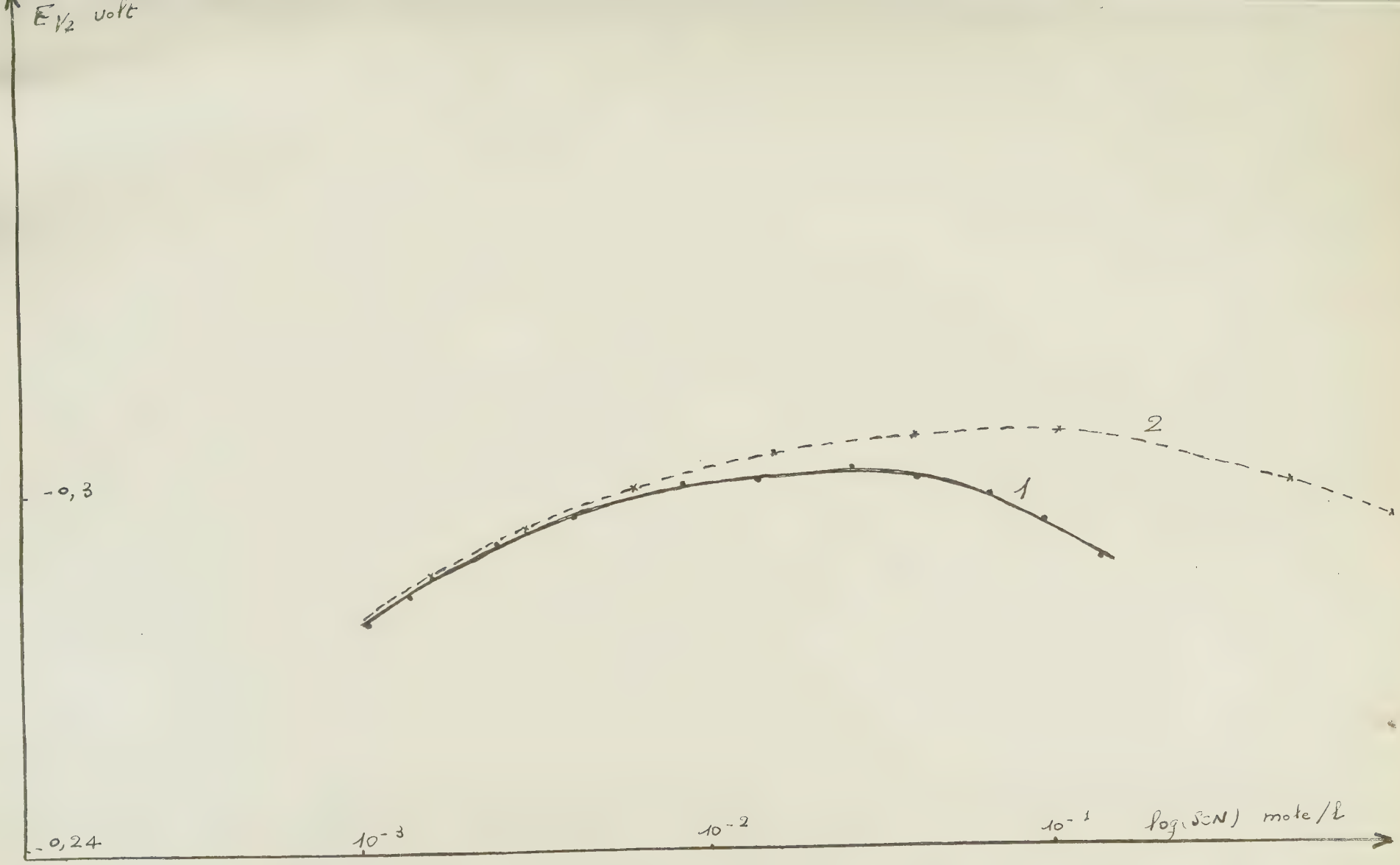


Figure 18 courbes $E_{1/2} = f(\log(SCN))$ (1) Courbe expérimentale $Ti(IV) = 8,24.10^{-4}M$. HCl 0,5 M
(2) courbe calculée

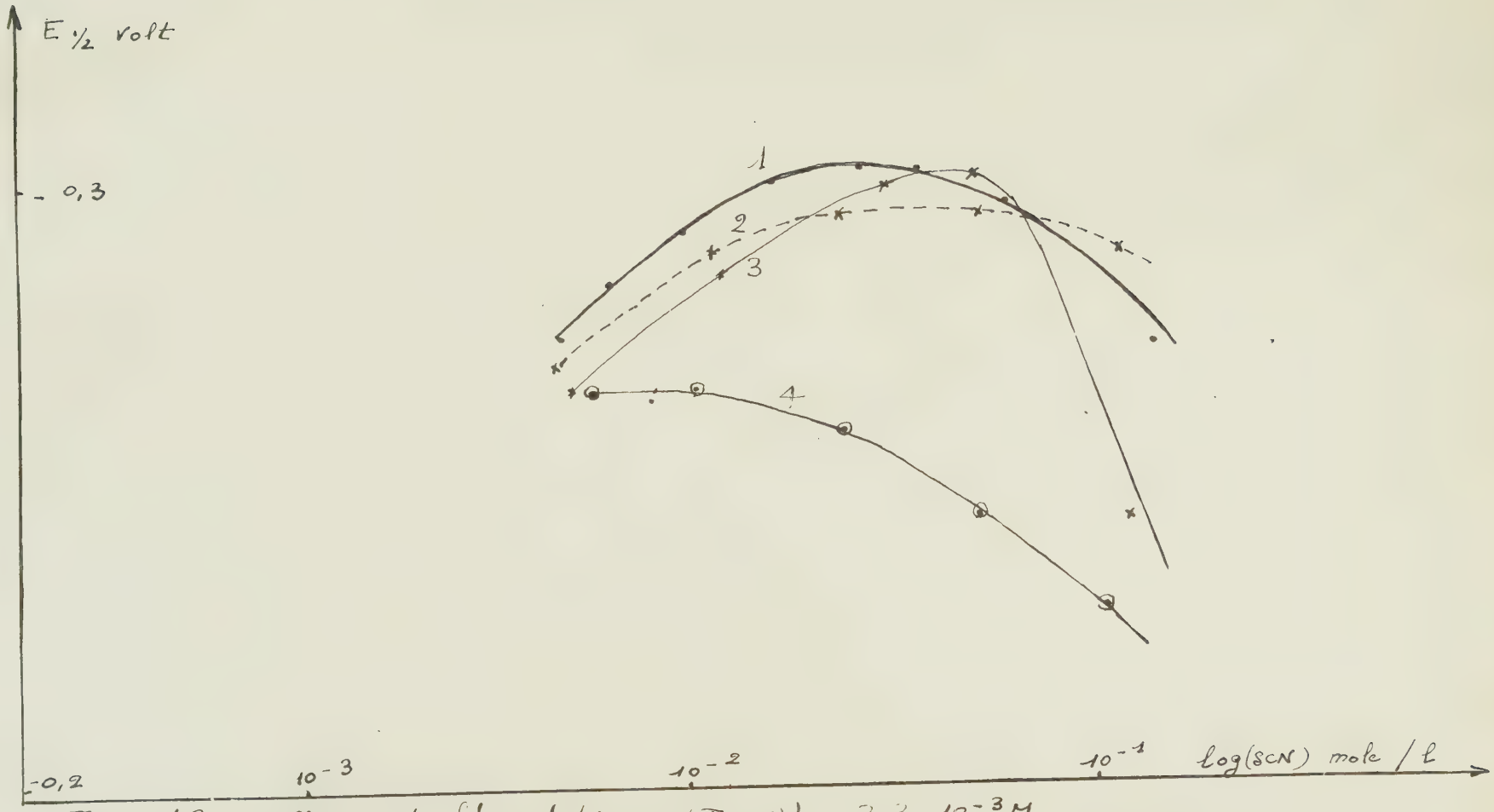


Figure 19 Influence de l'oxydation (Ti(IV)) = 3.3.10⁻³ M
courbe 1. HCl 0,5 M polarographié après courant d'oxygène
courbe 2. HCl 0,5 M polarographié après dégazage par courant d'azote
courbe 3. polarographié en milieu HNO_3 4 M
courbe 4. polarographié en milieu $HClO_4$ 4 M

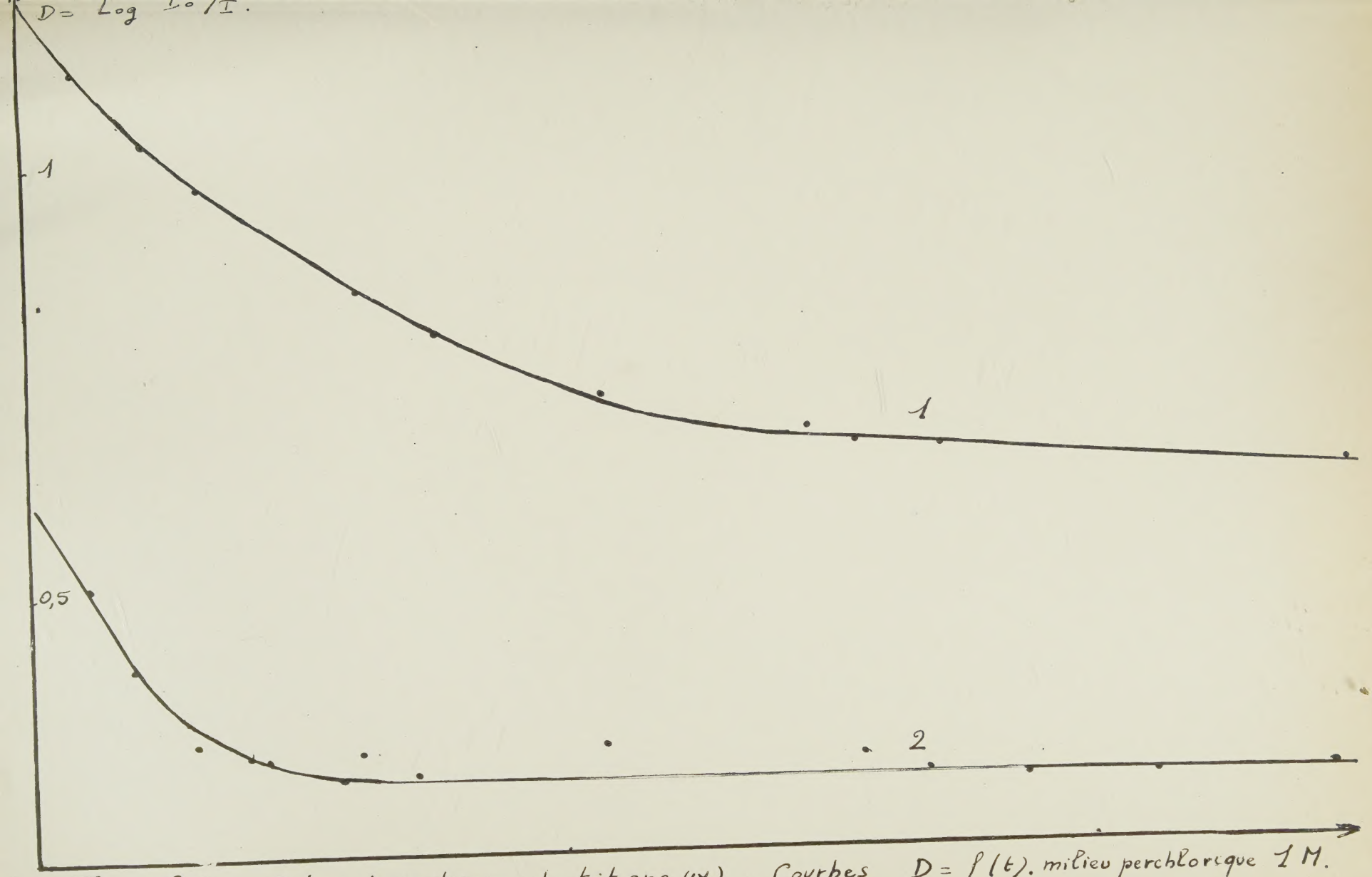


Figure 20. Décondensation du titane (IV) : Courbes $D = f(t)$. milieu perchlorique 1 M.
Courbe 1. $(Ti(IV)) = 10^{-2}$ M Courbe 2 $(Ti(IV)) = 5.10^{-3}$ M.